

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTRODES À BASE D'OXYDE DE MANGANÈSE  
( $\text{MnO}_2$ ) POUR APPLICATION DANS UNE SUPERCAPACITÉ  
ÉLECTROCHIMIQUE

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
MAUDE HÉLÈNE LECHASSEUR

JUILLET 2010

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## **Remerciements**

Au terme de ce travail, j'aimerais tout d'abord remercier le professeur Daniel Bélanger de m'avoir accueillie dans son équipe et d'avoir cru en mes capacités. Ses conseils scientifiques, son support dans l'avancement de mon projet et la liberté qu'il m'a laissée m'ont permis de progresser rapidement au fil de ma recherche. Je lui lève mon chapeau pour avoir patiemment écouté mes nombreuses questions, inquiétudes et autres débordements de paroles.

Également merci à mon équipe de travail, soit Greg, Steven, Julia, Kristof, Thomas, Vénus, Tarik, Tuan, Charles, David et Aurélie. Pour tous ces fous rires partagés, votre entrain, vos conseils et, à l'occasion, votre appui scientifique : ce fut un plaisir. Un gros merci à l'équipe du LGMPA à Nantes, particulièrement au professeur Thierry Brousse, de m'avoir si bien accueillie dans leur groupe et de qui je garde un merveilleux souvenir.

Aux acolytes de l'UQAM, chimistes et biochimistes, avec qui j'ai partagés des moments rigolos et agréables en cours, à l'université, et au Benelux. Un clin d'œil au personnel de soutien chaleureux du département de chimie, les gars du magasin, les secrétaires et les techniciennes, qui font un excellent travail et avec qui il est agréable de collaborer. Je remercie particulièrement Gwenaël qui a toujours été disponible et serviable pour m'aider et répondre à mes nombreuses questions.

À mon copain, Grégory, qui a su me supporter malgré mes nombreux cycles de hauts et de bas vers la fin de ce périple. Il a toujours cru en moi et m'a apporter sans relâche son soutien. À mes amies, Hélo, Alina, Katy et Caro, pour leur soutien dans les moments difficiles, et les millions de discussions profondes ou non toujours plaisantes à partager. Merci à Steph pour ses précieux conseils lors de mes interrogations académiques et professionnelles et pour son sens de l'humour unique.

Évidemment, j'ai gardé le meilleur pour la fin. Je remercie de tout cœur ma famille pour leur amour et leurs encouragements. À ma mère, Den, ma sœur, Beub, Mamie, Christian et Alain, je vous aime tant...

## *Table des matières*

LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	x
RÉSUMÉ.....	xi
CHAPITRE I.....	1
1. INTRODUCTION .....	1
1.1. PROBLÉMATIQUE ÉNERGÉTIQUE .....	1
1.2. OBJECTIFS DE TRAVAIL.....	8
CHAPITRE II .....	10
2. THÉORIE.....	10
2.1. SUPERCONDENSATEUR ÉLECTROCHIMIQUE VERSUS ACCUMULATEUR .....	10
2.2. SUPERCONDENSATEUR ÉLECTROCHIMIQUE.....	15
2.2.1. Double couche électrochimique.....	15
2.2.2. Processus non faradique.....	17
2.2.3. Processus faradique et pseudocapacité.....	17
2.2.4. Principe de fonctionnement .....	19
2.2.5. Électrodes poreuses.....	22
2.3. SYSTÈMES ACTUELS.....	22
2.3.1. Systèmes symétriques.....	23
2.3.2. Systèmes asymétriques.....	25
2.4. OXYDE DE MANGANÈSE .....	26
2.5. ADDITIF CONDUCTEUR : LE CARBONE .....	32
2.5.1. Noir d'acétylène .....	32
2.5.2. Nanotubes de carbone .....	32
2.5.3. Nanofibres de carbone (VGCF).....	34
2.6. POLYMÈRES LIANTS ET ÉLECTROLYTES .....	35
2.6.1. Polytétrafluoroéthylène (PTFE) .....	35

2.6.2. Nafion .....	35
2.6.3. Électrolyte.....	36
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>38</b>
<b>3. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....</b>	<b>38</b>
3.1. SYNTHÈSE DU $\text{MnO}_2$ .....	38
3.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....	39
3.2.1. Analyse thermogravimétrique.....	39
3.2.2. Isotherme d'adsorption et surface spécifique.....	40
3.2.3. Isotherme d'adsorption.....	42
3.2.4. Surface spécifique et distribution poreuse.....	47
3.3. CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE .....	50
3.3.1. Films composites .....	50
3.3.2. Électrode de travail .....	51
3.3.3. Conditions expérimentales.....	52
3.3.4. Voltampérométrie cyclique.....	53
3.3.5. Galvanostatique – Cycles de charge/décharge.....	57
3.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	59
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>67</b>
<b>4. ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES MÉLANGES COMPOSITES.....</b>	<b>67</b>
4.1. RÉSUMÉ.....	67
4.2. ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES .....	68
4.3. SURFACE SPÉCIFIQUE .....	74
4.3.1. L'oxyde de manganèse.....	74
4.3.2. Les carbones.....	76
4.3.3. Les mélanges composites .....	82
4.4. CONCLUSION .....	91
<b>CHAPITRE V.....</b>	<b>93</b>
<b>5. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉLANGES COMPOSITES.....</b>	<b>93</b>

5.1.	RÉSUMÉ .....	93
5.2.	VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE.....	94
5.3.	ÉTUDE DU RATIO $\text{MnO}_2$ / CARBONE / LIANT .....	96
5.4.	POLYMÈRE SOLIDE ET EN SUSPENSION AQUEUSE.....	98
5.5.	EFFET DE LA VARIATION DE LA VITESSE DE BALAYAGE .....	99
5.6.	EFFET DE LA VARIATION DE LA MASSE ACTIVE .....	102
5.7.	CYCLE DE CHARGE/DÉCHARGE .....	107
5.8.	SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE .....	110
5.9.	RELATION ENTRE LES MESURES DE TEXTURE POREUSE ET D'ÉLECTROCHIMIE .....	119
5.10.	CONCLUSION .....	121
CHAPITRE VI .....		122
6.	CONCLUSION .....	122
7.	BIBLIOGRAPHIE .....	127

## Liste des figures

<b>Figure 2.1 :</b> Diagramme de Ragone des trois principaux systèmes de stockage d'énergie.....	10
<b>Figure 2.2 :</b> Comparaison entre le condensateur classique et le supercondensateur électrochimique.....	19
<b>Figure 2.3 :</b> Supercondensateur électrochimique à l'état statique chargé et dynamique de décharge.....	20
<b>Figure 2.5 :</b> Comportement électrochimiques typique des électrodes d'un système symétrique de carbone en voltampérométrie cyclique.....	24
<b>Figure 2.6 :</b> Exemple de comportement électrochimique des électrodes d'un système asymétrique en voltampérométrie cyclique .....	25
<b>Figure 2.7 :</b> Comportement électrochimiques (voltampérogrammes cycliques) des électrodes d'un système asymétrique à base de $\text{MnO}_2$ .....	31
<b>Figure 2.8 :</b> Structure du Nafion .....	35
<b>Figure 3.1 :</b> Adsorbant et adsorbat lors du processus d'adsorption et de désorption.	41
<b>Figure 3.2 :</b> Distinction entre ultramicropore et supermicropore.....	41
<b>Figure 3.3 :</b> Représentation schématique des six types d'isothermes d'adsorption définis par l'IUPAC .....	43
<b>Figure 3.4 :</b> Processus de condensation capillaire relié à l'isotherme d'adsorption ..	44
<b>Figure 3.5 :</b> Représentation schématique des quatre types d'hystérésis .....	46



<b>Figure 3.6</b> : Schéma de la cellule électrochimique expérimentale.....	52
<b>Figure 3.7</b> : Exemple de cycle de charge-décharge.....	58
<b>Figure 3.9</b> : Résistance série $R_s$ et capacité d'une électrode .....	60
<b>Figure 3.10</b> : Résistance parallèle d'une électrode.....	61
<b>Figure 3.11</b> : Schéma électrique équivalent d'une électrode .....	61
<b>Figure 3.12</b> : Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif ou pseudocapacitif.....	64
<b>Figure 4.1</b> : Courbe thermogravimétrique sous azote : a) du noir d'acétylène, b) des nanotubes et c) des nanofibres de carbone.....	69
<b>Figure 4.2</b> : Produits de décomposition thermique et températures correspondantes des groupements fonctionnels en surface du carbone .....	70
<b>Figure 4.3</b> : Courbe thermogravimétrique sous oxygène : a) du noir d'acétylène, b) des nanotubes et c) des nanofibres .....	72
<b>Figure 4.4</b> : Isotherme d'adsorption de l'oxyde de manganèse.....	75
<b>Figure 4.5</b> : Distribution de la taille des pores de l'oxyde de manganèse .....	76
<b>Figure 4.6</b> : Isotherme d'adsorption des échantillons de carbone : a) noir d'acétylène, b) nanotubes de carbone, c) nanofibres de carbone .....	78
<b>Figure 4.7</b> : Distribution de la taille des pores des échantillons de carbone seuls a) noir d'acétylène, b) nanotubes de carbone, c) nanofibres de carbone .....	80
<b>Figure 4.8</b> : Isothermes d'adsorption des divers échantillons composites comparés avec les produits purs .....	83
<b>Figure 4.9</b> : Distribution de la taille des pores des divers échantillons composites...	85

<b>Figure 4.10</b> : Surfaces cumulatives des échantillons contenant différents types de carbone .....	88
<b>Figure 5.2</b> : Capacité spécifique pour les vitesses de balayages situées entre 2 et 50 $\text{mV.s}^{-1}$ pour les trois types de carbone (masse active $\sim 15 \text{ mg.cm}^{-2}$ ).....	97
<b>Figure 5.3</b> : Capacité en fonction de la vitesse de balayage pour les trois carbones étudiés avec PTFE solide (trait plein) et liquide (trait pointillé).....	98
<b>Figure 5.4</b> : Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes composites avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,65M.	100
<b>Figure 5.5</b> : Capacité spécifique des électrodes composite ( $2 \text{ mV.s}^{-1}$ ) en fonction de la masse de $\text{MnO}_2$ .....	103
<b>Figure 5.6</b> : Diagrammes de Nyquist pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.....	111
<b>Figure 5.7</b> : Diagrammes de Bode ( $C'$ vs $f$ ) pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.....	115
<b>Figure 5.8</b> : Diagrammes de Bode ( $C''$ vs $f$ ) pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.....	117

## Liste des tableaux

<b>Tableau 2.1 :</b> Comparaison entre les performances des supercondensateurs électrochimiques et les accumulateurs secondaires .....	12
<b>Tableau 2.2 :</b> Capacités spécifiques obtenues pour diverses études selon la masse de $\text{MnO}_2$ utilisée .....	28
<b>Tableau 4.1 :</b> Surfaces spécifiques expérimentales et attendues des mélanges étudiés selon la proportion de chacun des éléments.....	90
<b>Tableau 5.1 :</b> Épaisseurs moyennes des films en fonction de la masse de $\text{MnO}_2$ ....	105
<b>Tableau 5.2 :</b> Charges expérimentales et calculées des électrodes composites $\text{MnO}_2$ -AB-PTFE pour différentes masses d'oxyde.....	106
<b>Tableau 5.3 :</b> Chute ohmique recensées pour les cycles de charge/décharge des divers mélanges pour le deuxième cycle à 5 mA.....	108
<b>Tableau 5.4 :</b> Résistance $R_L$ pour les films composites analysés.....	113
<b>Tableau 5.5 :</b> Capacités maximales tirées des diagrammes de Bode des mélanges.	116
<b>Tableau 5.6 :</b> Capacités maximales tirées des diagrammes de Bode pour les mélanges étudiés .....	119
<b>Tableau 6.1 :</b> Capacités spécifiques obtenues pour diverses études selon la masse de $\text{MnO}_2$ utilisée .....	124

## Résumé

L'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) est un candidat de choix comme composant de base des supercondensateurs électrochimique pour son faible coût, son caractère non polluant et sa capacité spécifique théorique élevée ( $\sim 1380 \text{ F/g}$ ). Cependant, les capacités spécifiques expérimentales sont bien inférieures et se limitent aux systèmes à faibles masses actives due à la faible conductivité et la forte densité du matériau. La méthode conventionnelle de préparation d'électrode consiste en un mélange de  $\text{MnO}_2$ , de carbone activé (conductivité) et de polymère liant isolant (PTFE). Le projet s'est basé sur une nouvelle stratégie qui consiste à remplacer le noir d'acétylène (AB) par des nanotubes (CNT) et des fibres de carbone (VGCF) afin d'augmenter la conductivité et diminuer la densité du matériau. Aussi, l'utilisation d'un polymère liant échangeur d'ions (Nafion) doit permettre de vérifier si l'accessibilité des ions vers la matière active interne est favorisée. L'analyse des poudres composites ( $\text{MnO}_2$  amorphe et les divers composants) effectuée pour la première fois par isotherme d'adsorption a montrée clairement la diminution de surface spécifique ainsi que le blocage de pores (micropores et mésopores), particulièrement pour les échantillons avec le Nafion. L'influence de ces paramètres sur la cinétique des réactions électrochimiques a été confirmée. De plus, la caractérisation des électrodes composites par voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte  $0,65\text{M K}_2\text{SO}_4$  a permis de confirmer que les mélanges avec CNT et ceux avec AB combinés au PTFE sont les plus performants avec des capacités spécifiques de  $\sim 165 \text{ F/g}$  ( $2 \text{ mV/s}$ ), et ce, même pour des masses élevées de  $45 \text{ mg/cm}^2$ . Par leur distribution poreuse et leur excellente conductivité électronique, le CNT semble être le meilleur additif conducteur. L'utilisation du Nafion ne permet cependant pas d'obtenir un mélange malléable ni une capacité spécifique supérieure. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence un profil d'optimisation clair de tous les mélanges testés.

Mots-clés : Électrochimie, supercondensateurs électrochimiques, stockage énergie, dioxyde de manganèse, électrode composite.

# Chapitre I

## 1. Introduction

### *1.1. Problématique énergétique*

Le modèle de consommation énergétique actuel repose presque entièrement sur l'usage des énergies fossiles dont le pétrole, le gaz naturel et le charbon : elles sont limitées et polluantes. Devant une demande énergétique croissante, la communauté scientifique se concentre activement sur l'élaboration de systèmes d'énergies alternatives. Face aux enjeux de l'après-pétrole et de la pollution au CO<sub>2</sub>, l'électricité a tout pour s'imposer. Le point de mire : obtenir une grande densité d'énergie et de puissance au sein d'un système non polluant, et ce, à faible coût. Au Québec, plusieurs axes de recherches ont pour but d'élaborer et d'optimiser des sources d'électricité à base d'énergie solaire, hydraulique, éolien et ainsi que des technologies émergentes à travers la province. Quel que soit le système de stockage d'énergie électrique du futur, il sera forcément un compromis entre les technologies actuelles. Il devra relever six défis pour s'imposer : l'autonomie, la charge efficace, la sécurité, la matière première, le coût et le recyclage.

Si, en ce moment, la batterie lithium-ion est la meilleure des candidates en lice, plusieurs autres se taillent graduellement une place de choix en vue d'une application industrielle rentable. Ce système de stockage d'énergie peut fournir une tension élevée et une excellente capacité énergétique, résultant ainsi en une densité d'énergie particulièrement élevée. Sa performance demeure limitée : bien que le lithium est le plus léger des métaux, il est également le plus réducteur. Ce petit élément permet d'offrir le plus grand potentiel électrochimique et de générer une

grande quantité d'énergie. Le lithium pur est plutôt instable, alors que sa forme ionique est plus stable, mais aussi un peu moins efficace. Malgré cela, les systèmes électrochimiques qui les emploient peuvent atteindre des tensions de 4,0 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Les matériaux de cathode cibles pour ces piles doivent avant tout offrir une large fenêtre électrochimique pour permettre des cycles de charge/décharge efficaces. Ce qui veut dire qu'ils doivent permettre une excellente diffusion des ions lithium au sein de leur structure. Les piles les plus employées commercialement sont composées généralement d'une cathode de  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et offrent les meilleures performances avec des puissances et des cyclabilités élevées. Plusieurs failles dans ces composés limitent encore leur performance en systèmes électrochimiques. Entre autres, un voltage ou une température trop élevée révèle leur instabilité en entraînant leur décomposition précoce. Aussi, certaines déformations dans la structure cristalline des matériaux suite à plusieurs cycles de charge-décharge entraînent une diminution irréversible de leur capacité. De plus, le coût des métaux de transitions utilisés pour synthétiser ces produits affecte la rentabilité économique du système. Les batteries lithium-ion présentent également certains risques pour autrui en raison des électrolytes organofluorés utilisés en combinaison avec les électrodes à base de cobalt. Dans cet accumulateur, des ions lithium viennent s'insérer dans la structure de l'électrode négative en carbone graphite au fil de la recharge. Lors de la décharge, la structure en carbone de l'anode libère les ions qui viennent se replacer dans le réseau cristallin du matériau actif de la cathode (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion  $\text{Li}^+$  dans le circuit interne (électrolyte) de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. Il n'y a donc pas de modification significative dans la structure macroscopique des électrodes, ce qui permet une meilleure stabilité des paramètres dans le temps et une puissance massique plus élevée de ces systèmes. Depuis le milieu des années 90, les chercheurs se penchent

plutôt sur un composé plus prometteur : le  $\text{LiFePO}_4$ . Ce composé de type phospho-olivine fut introduit comme un matériau de cathode potentiel pour les batteries au lithium par le Dr. John Goodenough et son équipe de l'Université du Texas en 1997 [1]. Le polyanion phosphate contenant des liens covalents plus forts entraînent la stabilisation de l'énergie redox du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  auquel il est lié dans la structure cristalline, augmentant ainsi le potentiel de circuit ouvert [2]. Ces piles offrent des taux de charge plus rapide, et sont capables de fournir de l'énergie jusqu'à ce qu'elles soient complètement déchargées. Aussi, un très faible taux d'auto décharge est enregistré jusqu'à maintenant pour les systèmes fonctionnels. Malgré les bonnes propriétés du matériau, la conductivité électronique encore trop faible et le taux insatisfaisant de cycles de charge-décharge retarde la commercialisation du produit. Plusieurs études se penchent sur l'ajout de carbone à la surface du composé afin d'améliorer la conductivité. Les résultats positifs abondent et le développement de cette technologie promet une application prochaine dans les systèmes industriels.

Pour leur part, les batteries rechargeables zinc-air sont des dispositifs très prometteurs qui fournissent de l'énergie électrique par la réaction électrochimique entre l'anode métallique de zinc et une cathode bifonctionnelle utilisant l'oxygène atmosphérique dans un électrolyte alcalin. L'énergie spécifique théorique de ce type de système, soit l'énergie maximale par masse de matériaux actifs qui peut être utilisée, est très élevée et estimée à  $1085 \text{ Wh kg}^{-1}$  [3]. La valeur expérimentale obtenue est plus faible due à la perte d'énergie engendrée par différents facteurs tels que les surtensions d'activation (cinétique) et de concentration (diffusion) des réactions électrochimiques, la passivation, la corrosion et la résistivité des matériaux et de l'électrolyte. De surcroît, l'instabilité chimique et électrochimique des composants (catalyseur et support conducteur) et des vitesses de réaction lentes pendant la décharge (réaction de réduction de l'oxygène) et la recharge (réaction d'évolution de l'oxygène) limitent considérablement les performances du dispositif. Le combustible métallique de zinc est directement consommé par la réaction avec l'oxygène pour le

transformer en oxyde métallique qui sera stocké dans la pile. Il en résulte que le composant s'alourdit par fixation d'oxygène en se déchargeant, tout en stockant l'oxyde formé. Pour recharger le composant, il faut pouvoir régénérer le métal de l'électrode à partir de l'oxyde. Des dispositifs le permettant en continu sont actuellement en développement pour du stockage lourd, mais bien souvent la pile métal-air est fonctionnellement équivalente à un accumulateur primaire à très longue conservation (très faible taux de décharge à l'abri de l'air) [3,4].

Du côté des piles à combustible, la production de l'électricité est assurée grâce à la combinaison électrochimique de l'hydrogène ou des carburants qui contiennent de l'hydrogène, et l'oxygène contenu dans l'air. À la base, les piles à combustible ressemblent à des batteries : la principale différence entre les deux est que les batteries emmagasinent de l'énergie électrique, alors que les piles à combustible produisent de l'électricité tant qu'elles sont alimentées par un carburant externe. Par exemple, dans le cas d'une pile à combustible de type PEM (polymer exchange membrane), l'électrolyte solide placé entre l'anode et la cathode joue un rôle prépondérant en laissant passer les protons, mais repoussant les électrons vers le circuit externe, ce qui produit de l'énergie électrique [4]. La pile est donc le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui convertit une énergie chimique en énergie électrique, mais les réactifs sont stockés dans des réservoirs extérieurs à la pile. Les réactions électrochimiques varient en fonction du type de pile à combustible et de l'électrolyte utilisé, mais la réaction globale donne le même résultat pour tous les cas où l'hydrogène est le carburant : la formation d'eau et la libération d'énergie. Au fil des cycles de charge/décharge, la pile ne subit théoriquement aucune modification structurelle, mais naturellement elle vieillit. De plus, elle peut ne produire aucune émission ou très peu selon la source de l'hydrogène tels le gaz naturel, l'eau, le sucre et de nombreux produits pétroliers. En raison de la gamme des carburants qui peuvent être convertis en hydrogène, les piles à combustible représentent une technologie



énergétique qui pourrait comporter d'importants avantages sur le plan de l'environnement, de l'efficacité énergétique, de l'offre et de la rentabilité. Par contre, il existe encore de nombreux obstacles à leur utilisation dans les véhicules, notamment l'absence d'infrastructure d'alimentation en hydrogène, le coût en capital élevé des technologies requises pour la production des piles à combustible et de l'hydrogène, ainsi que les défis associés au stockage de l'hydrogène. Par exemple, simplement au niveau du catalyseur de réaction, les seuls qui démontrent une bonne efficacité sont des métaux nobles (dispendieux) qui s'empoisonnent au contact de l'électrolyte. [5]

En ce qui concerne une batterie (accumulateur) secondaire ou rechargeable, à la fin du procédé de décharge s'ensuit un processus électrolytique de recharge dans lequel une tension externe et une source de courant est reliée à la batterie. Dans ce processus, la réaction de cellule est renversée, causant la formation des réactifs initiaux aux électrodes appropriées. L'énergie électrique est issue de l'énergie libre d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu des réactifs constituant les électrodes. Les batteries typiques peuvent fonctionner adéquatement sur plusieurs centaines de cycles de charge/décharge avant qu'une dégradation considérable de la performance ne se produise. Il se produit une consommation ou un dépôt de matière aux électrodes et un transport de matière dans l'électrolyte, qui peut être lui-même impliqué dans la réaction. Il en résulte une modification structurelle des matériaux qui constituent l'accumulateur. Idéalement, ce changement devrait être réversible, passant d'une structure à l'autre, pour autoriser de nombreux cycles de charge et de décharge. Naturellement, en pratique ceci n'est pas le cas, ce qui provoque une altération de la structure interne de l'accumulateur et limite le nombre de cycles à quelques centaines ou milliers, et peut être source de défaillances. C'est typiquement le cas des accumulateurs au plomb-acide ou au nickel-cadmium. De ce fait, la quantité de charge disponible dans la batterie quand elle est d'abord déchargée ne peut habituellement pas être entièrement remplacée pendant le processus la recharge, de

sorte que moins de charge soit obtenue lors de la deuxième décharge, et ainsi de suite. Puisque l'inversion de la réaction de cellule est imparfaite, la profondeur de la décharge atteinte sur chaque cycle dépend de la nature de la réaction de cellules, des matériaux employées, et de la manière dont la batterie est construite. Sachant que la batterie idéale n'existe pas encore, ses concurrentes sont nombreuses [6].

Parmi celles-ci, les supercapacités électrochimiques, ou supercondensateurs, sont des systèmes qui se taillent progressivement une place dans l'industrie. Ce type de dispositif permet d'obtenir une densité de puissance et d'énergie intermédiaire entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques. Le stockage de l'énergie exploite le phénomène de la double-couche, polarisation électrique locale sur quelques nanomètres autour de l'interface, à très grande surface volumique, qui sépare l'électrode de l'électrolyte. Il n'y a donc que très peu de modifications structurales des matériaux et aucun transport de matière (outre la diffusion des ions en solution), ce qui explique les performances en puissance nettement supérieures et un très grand nombre de cycles admissibles comparativement aux systèmes décrits précédemment. Le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, mais ils possèdent tout de même une faible densité d'énergie. Les supercondensateurs électrochimiques sont donc des composants de stockage de l'énergie électrique qui permettent de fournir ou de récupérer des pics de puissance en régime transitoire. Les applications envisagées avec les supercondensateurs regroupent :

- ✓ L'automobile, en particulier pour les nouvelles architectures hybrides
- ✓ Le transport collectif urbain ; bus, tramways, métros, les trains
- ✓ Les applications industrielles telles que les alimentations de secours
- ✓ L'électronique domestique portable
- ✓ La récupération de l'énergie

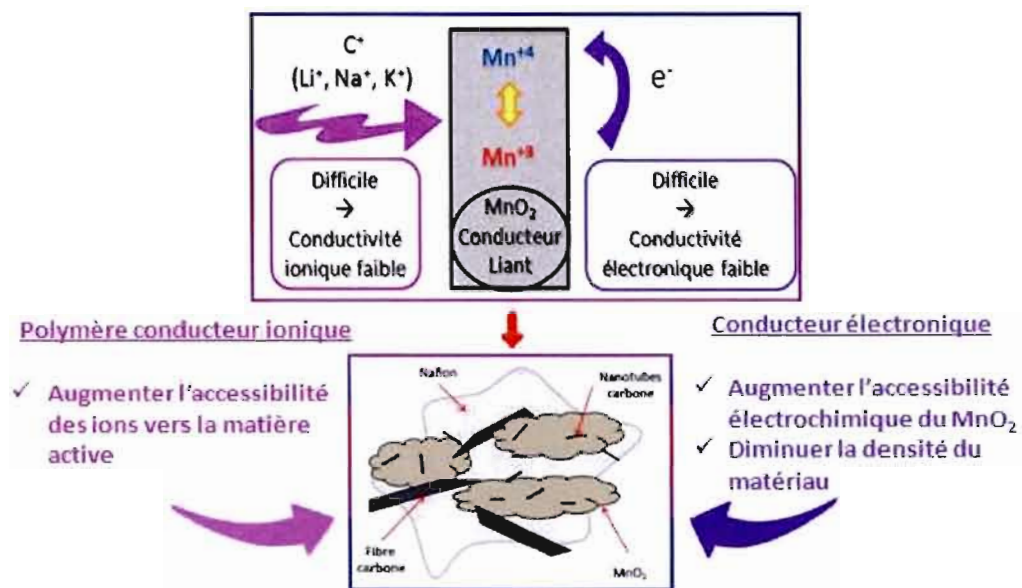
De plus, le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première rendent ce dispositif fort attrayant dans le développement de systèmes d'énergie alternatifs aux combustibles fossiles. Leur fonctionnement et leurs particularités seront décrits plus amplement dans le prochain chapitre. Dans les prochaines décennies, la demande énergétique mondiale ne cessera d'augmenter malgré la diminution des réserves de combustibles fossiles. La technologie des batteries pose divers problèmes en ce qui concerne la conception de véhicules électriques. Entre autres, elles ne peuvent subir des décharges dites "profondes" qui peuvent endommager les électrodes. C'est alors que les supercondensateurs électrochimiques deviennent alors un excellent palliatif des condensateurs, accumulateurs ou même piles à combustible dans des montages hybrides où chaque dispositif est amené à jouer un rôle complémentaire ou d'appoint. Tel est le cas du véhicule électrique où la traction serait assurée par des accumulateurs, tandis que le démarrage du moteur, les fortes accélérations et d'autres opérations ponctuelles bénéficieraient de l'apport de puissance instantanée des supercondensateurs électrochimiques qui pourraient être rechargés lors du freinage. De façon générale, l'association d'un tel système avec un accumulateur doit permettre au premier d'avoir un rôle de filtrage des demandes de puissance, augmentant ainsi le potentiel du second en matière d'énergie. Parmi les autres avenues potentielles figure celui de petites centrales électriques autonomes fonctionnant nuit et jour à partir d'énergies solaire et éolienne et utilisant des supercondensateurs pour le stockage. Ces derniers présenteraient l'avantage d'une grande longévité et d'une faible maintenance. Il peut être supposé que, dans une station fixe, il n'y a pas de problème majeur à augmenter le volume des supercondensateurs pour atteindre les stockages d'énergie désirés [7]. En somme, l'optimisation de ces systèmes est une priorité dans la recherche de meilleures performances, la diminution du coût de production, la sécurité des particuliers et le respect de l'environnement. Ceci confère au présent projet de recherche un attrait économique, énergétique et environnemental non négligeable.

## ***1.2. Objectifs de travail***

Le stockage d'énergie, son utilisation et sa récupération dans un dispositif de supercondensateur électrochimique dépendent essentiellement du degré d'efficacité de la capacité d'accumulation de charges au sein de l'électrode utilisée. Ces systèmes de stockage d'énergie électrique sont très prometteurs grâce à leur grande densité de puissance, mais sont cependant limités par une faible densité d'énergie et des coûts de production encore élevés. Les systèmes à base d'oxydes métalliques offrent de bonnes performances énergétiques. L'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) est un candidat de choix en raison de son faible coût et sa capacité théorique élevée ( $\sim 1380 \text{ F/g}$ ) [8]. Cependant, les capacités spécifiques expérimentales sont bien inférieures et se limitent aux systèmes à faibles masses actives ( $\text{mg/cm}^2$ ) due à la résistivité et la forte densité du matériau. La méthode conventionnelle de préparation d'électrode composite consiste en un mélange de  $\text{MnO}_2$ , de carbone activé (augmentation de la conductivité) et de polymère liant isolant (PTFE).

Dans le but de se rapprocher davantage de la capacité théorique de l'oxyde, l'objectif principal du projet est de modifier la composition des électrodes afin d'augmenter la capacité spécifique ( $\text{F/g}$ ) et la masse active ( $\text{mg/cm}^2$ ). Premièrement, une nouvelle stratégie consiste à remplacer le carbone activé par des nanotubes (CNT) et des fibres de carbone (VGCF) afin d'augmenter significativement la conductivité du composite (mélange mécanique) et de diminuer la densité du matériau. Parallèlement à ceci, l'utilisation d'un polymère liant échangeur d'ions (Nafion®, TFE) devrait assurer l'accessibilité des ions vers la matière active interne. L'avancement de ce projet permettra d'explorer de nouvelles avenues de recherche concernant le stockage d'énergie tant d'un point de vue appliqué (systèmes industriels) que fondamental (pseudocapacité, conductivité ionique et électronique,

électrochimie du carbone). Un résumé de la problématique et des objectifs est schématisé à la figure 1.1.



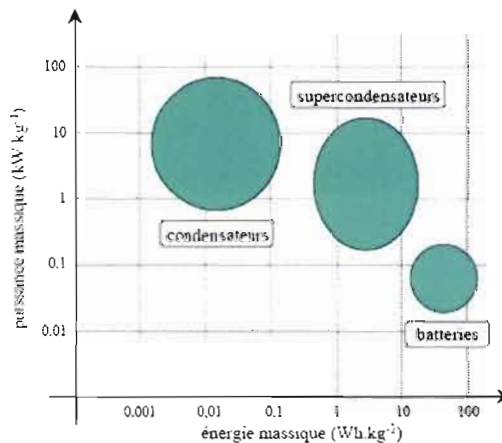
**Figure 1.1** : Problématique et objectifs du projet de recherche actuel

## Chapitre II

### 2. Théorie

#### 2.1. Supercondensateur électrochimique versus accumulateur

Il existe différents types de systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie. Ils se divisent en deux grandes familles : les accumulateurs électrochimiques, qui possèdent une forte densité d'énergie et une faible densité de puissance, et les condensateurs diélectriques, qui possèdent au contraire une forte densité de puissance et une faible densité d'énergie. Les supercondensateurs électrochimiques sont des systèmes dont les caractéristiques se situent entre celles des accumulateurs et des condensateurs tels que l'illustre la figure 2.1.



**Figure 2.1 :** Diagramme de Ragone des trois principaux systèmes de stockage d'énergie [9]

Dans un accumulateur, l'énergie est stockée par réaction électrochimique réversible. Pour les supercondensateurs, le stockage d'énergie est principalement électrostatique : n'implique que des déplacements de charges (quoique certaines exceptions existent et seront décrites ultérieurement). Il existe deux types de cellules électrochimiques : celles galvaniques et celles électrolytiques. Dans le cas de la cellule galvanique, la réaction entre les deux systèmes est spontanée. C'est le cas des piles primaires, piles à combustible, des protections galvaniques (inhibition de la corrosion). Pour celle électrolytique : le courant passe dans le circuit suite à l'application d'un potentiel aux électrodes (le système est forcé de s'éloigner de l'équilibre) comme par exemple lors de l'électrolyse de l'eau ou de dépôt d'un revêtement métallique. Les accumulateurs secondaires (ou rechargeables) se comportent comme des cellules galvaniques en décharge (on récupère spontanément l'énergie du système) ou comme des cellules électrolytiques lors de la recharge. Dans le cas des supercondensateurs, bien que l'immersion des électrodes entraîne un réarrangement spontané des charges à la surface de celles-ci, le système se comporte comme l'accumulateur. Lors de la recharge, une polarisation est nécessaire pour engendrer l'accumulation des charges ; lors de la décharge, la polarisation est retirée, laissant le système revenir à l'état d'équilibre tel une cellule galvanique.

La quantité d'énergie stockée dépend directement de la capacité du matériau, laquelle est fonction de la surface des électrodes et de l'épaisseur du diélectrique. Pour la technologie au carbone, le stockage d'énergie est essentiellement électrostatique. Les accumulateurs, stockant l'énergie par réactions chimiques réversibles, voient leur puissance spécifique limitée ( $200 \text{ W.kg}^{-1}$  pour les meilleurs [9]), principalement par la cinétique de ces réactions. Les processus de charge et de décharge introduisent de plus une certaine irréversibilité dans les modifications chimiques des constituants, de sorte que la durée de vie des batteries est limitée à quelques milliers de cycles. En revanche, ils présentent des énergies spécifiques

élevées, supérieures à  $100 \text{ Wh.kg}^{-1}$  [9]. Dans les condensateurs, le stockage d'énergie est électrostatique, et ne met donc en jeu que des déplacements de charges (ions et électrons). Il en résulte une puissance spécifique pouvant atteindre  $100 \text{ kW.kg}^{-1}$  et une durée de vie de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  cycles. Leur énergie spécifique est en revanche très faible. Ces affirmations se résument dans le tableau 2.1 suivant [9-10]:

**Tableau 2.1** : Comparaison entre les performances des supercondensateurs électrochimiques et les accumulateurs secondaires

	Condensateurs classiques	Supercondensateurs	Batteries
Énergie spécifique ( $\text{Wh.kg}^{-1}$ )	$< 0,1$	1 à 10	20 à 100
Puissance spécifique ( $\text{kW.kg}^{-1}$ )	1 à 100	0,5 à 10	0,05 à 0,2
Durée de vie (cycles)	$> 10^5$	$> 10^5$	500 à 2000
Durée de décharge nominale	$10^{-6}$ à $10^{-3}$ s	1 à 30 s	0,3 à 3 h
Durée de charge nominale	$10^{-6}$ à $10^{-3}$ s	1 à 30 s	1 à 5 h



D'après les données du tableau 2.1, il est clair que le supercondensateur est un élément potentiellement compétitif comme source électrique pour la demande de fortes puissances pendant quelques secondes. Le secteur des télécommunications porte un intérêt à ces composants dans les mémoires de sauvegarde en remplacement des batteries. De même, ils pourraient être exploités comme sauvegarde de mémoire en informatique. Leurs principaux avantages en comparaison avec les générateurs électrochimiques sont leur robustesse, leur grande fiabilité, leur importante puissance spécifique et une durée de vie équivalente à celle des composants passifs auxquels on les associe. En raison de l'augmentation de la densité d'énergie, les supercondensateurs électrochimiques pourraient pour des moyennes et faibles puissances (inférieure à 10 kW/kg) remplacer efficacement les accumulateurs au plomb dans les alimentations de secours, schématiquement constituées d'un chargeur, d'un élément de stockage d'énergie (l'élément typique est l'accumulateur au plomb), d'un onduleur et d'un dispositif actionnant le passage automatique sur l'alimentation de secours en cas de défaillance du réseau [10]. Bien que les supercondensateurs électrochimiques soient compétitifs avec les batteries seulement à faibles puissances ( $< 10 \text{ kW/kg}$ ), ces dernières constituent jusqu'à présent le meilleur élément de stockage d'énergie. Pour cette gamme de puissance, les nouveaux supercondensateurs peuvent remplacer les accumulateurs au plomb dont les inconvénients majeurs sont une durée de vie limitée (de deux à quatre années), des possibilités de défaillance brutale, un suivi difficile de leur état de charge et un coût de maintenance relativement élevé (le remplacement de la batterie coûte pratiquement 30 % du prix original de l'alimentation). L'utilisation d'un banc de supercondensateurs nécessite toutefois de réguler, par une conversion continu-continu, la tension d'entrée de l'onduleur, afin de compenser la décharge des supercondensateurs [10].

Le secteur automobile dans son ensemble constitue un terrain fertile pour l'utilisation des supercondensateurs électrochimiques. Dans les véhicules à moteur thermique, on pourra trouver avantage à coupler un banc de supercondensateurs à la

batterie pour répondre aux appels de puissance de certains composants : démarreur, système de préchauffage des pots catalytiques, suspension active et direction assistée. Quant aux véhicules électriques, les sources d'énergie utilisées jusqu'à présent ne permettent pas d'atteindre un niveau de performances élevé. Les batteries de traction sont, dans ces conditions, dimensionnées en terme d'énergie indispensable pour l'obtention des performances souhaitées (notamment en autonomie), et en terme de puissance de pointe nécessaire pour les phases d'accélération ou de dépassement, ce qui se révèle être une contrainte sévère et pénalisante. Les constructeurs de batteries n'étant pas très optimistes sur une évolution rapide des performances de leurs produits, il était intéressant de réfléchir à des solutions mettant en œuvre une source d'énergie auxiliaire [9]. Parmi les solutions technologiques possibles, celle faisant appel aux supercondensateurs paraît très intéressante, non seulement en raison des caractéristiques de ces composants dont nous avons fait mention auparavant, mais de surcroît parce que le stockage d'énergie est statique, et que ladite énergie est d'une part prête à l'emploi, et d'autre part contrôlable par conversion électronique de puissance. Les avantages apportés par les supercondensateurs sont nombreux : augmentation de la puissance disponible, de l'autonomie et de la durée de vie des batteries et récupération efficace de l'énergie au freinage. Il faut tout de même garder à l'esprit que si cette utilisation demande une interface électronique pour gérer l'intervention de ces systèmes, celle-ci à un rendement et un coût qui peuvent devenir un obstacle majeur. Leur application majeure, toujours d'actualité, est la sauvegarde de mémoire et d'autres fonctions qu'il est utile de préserver pendant une interruption de l'alimentation électrique principale. Ils sont aussi utilisés au niveau médical dans les défibrillateurs cardiaques [11]. Comme leur coût et leur maintenance sont en général moindres que ceux des accumulateurs et leur durée de vie largement supérieure, ils ont été introduits dans nombre d'équipements portables et d'alimentations de secours. Le domaine connaît cependant un second souffle depuis le début des années 1990 avec l'apparition de supercondensateurs de plus grande

taille visant des applications où les besoins en énergie et surtout en puissance sont plus importants. Les applications militaires telles que les armes électriques, les commandes électriques de tourelle et de canon, le blindage actif sont également ciblées : celles-ci ont menées au développement de systèmes de fortes puissances. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles, ce qui lui confère une durée de vie exceptionnelle. Il délivre également une forte puissance, soit des densités de courant importantes pendant des temps assez courts. Pour un volume équivalent, ils stockent de 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs, mais environ 100 fois plus que les condensateurs diélectriques usuels, d'où leur appellation de « supercondensateurs » et leur vocation de générateur secondaire.

## ***2.2. Supercondensateur électrochimique***

### *2.2.1. Double couche électrochimique*

L'existence de phénomènes capacitifs dans une cellule électrochimique est notamment responsable de l'observation d'un courant dans des circonstances où il ne se produit aucune réaction électrochimique. L'origine de ce courant est de nature différente de celle du courant d'électrolyse, et est le comportement électrique de l'interface électrode/électrolyte, où se produit une accumulation de charge de part et d'autre de l'interface. Le principe de base des supercondensateurs électrochimiques repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Le stockage de l'énergie s'effectue par cette distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces

une zone de charge d'espace, appelée double couche électrochimique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle il règne un champ électrique relativement intense (de l'ordre de  $10 \text{ kV}/\mu\text{m}$ ) [12]. La charge accumulée d'un côté est contrebalancée de l'autre. Le stockage d'énergie est donc d'origine électrostatique, ce qui confère au système une puissance spécifique potentiellement élevée. Plusieurs modèles furent proposés pour décrire la double couche électrochimique. Notons les principaux à commencer par Helmholtz qui fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Il modélisa par deux répartitions superficielles de charges, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte. Par contre, ce modèle ne rend nullement compte de la variation de capacité avec la tension appliquée et aboutit de surcroît à des capacités surfaciques supérieures à celles observées expérimentalement. Plus tard, Gouy et Chapman, introduisent la statistique de Boltzmann au modèle précédent, traitent les ions comme des charges ponctuelles formant ainsi une couche diffuse. Cependant, ceci amène alors une surestimation de la capacité expérimentale. Stern améliora la théorie précédente en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvants dans son modèle : il combine alors les deux théories précédentes. Il apparaît deux comportements des ions : ceux qui ne sont pas adsorbés sont maintenus à distance de l'électrode par leur sphère de solvation ainsi qu'une couche de molécules de solvant fixées par adsorption au contact de l'électrode, et ceux qui subissent une adsorption spécifique et qui viennent au contact direct de la surface de l'électrode. L'ensemble couche compacte (Helmholtz) et couche diffuse (Gouy-Chapman) constitue la double couche électrochimique, et est de l'ordre de quelques nanomètres [9]. Dans un état déchargé et sans aucune alimentation, en raison des différences de concentration, une accumulation de charges va également se créer spontanément à l'interface électrode-électrolyte. Il apparaît alors à l'équilibre un potentiel, dit potentiel d'abandon, à chaque interface.

### 2.2.2. *Processus non faradique*

Le processus non faradique implique seulement un réarrangement de charge, et non une réaction chimique. L'accumulation de charges ioniques s'effectue dans la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Il y a alors transfert de charge et création d'un courant sans transfert d'électron. La formation et la relaxation de la double couche est presque instantanée (formation en  $10^{-8}$  s) en comparaison à une réaction chimique qui prend plus de temps (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  s.) [10]. Par conséquent, le système répond très rapidement à une demande énergétique en l'absence de réactions chimiques et assure une excellente réversibilité et une bonne stabilité. De ce fait, la durée de vie d'une électrode dépasse les 100 000 cycles. Il existe cependant un autre processus qui permet l'accumulation de charge à la surface d'une électrode conjointement à celui non faradique.

### 2.2.3. *Processus faradique et pseudocapacité*

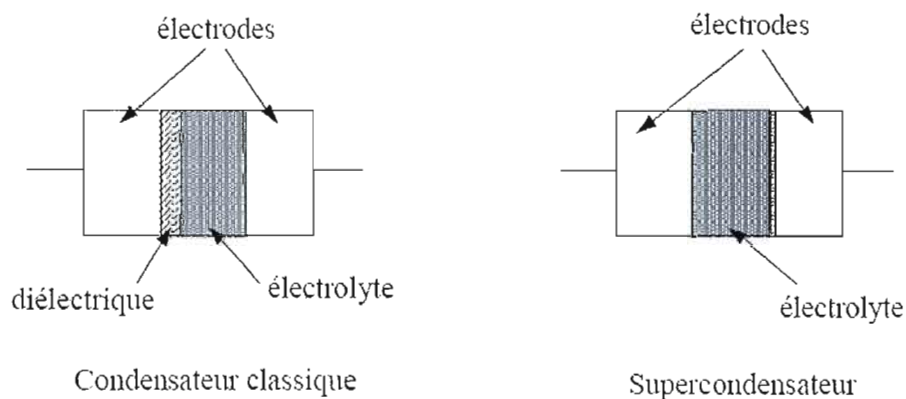
Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert l'électron entre l'électrode et l'espèce réactive : il y a réaction redox. Le transfert de charges est réversible aux électrodes engendrant un changement de l'état d'oxydation ou de la nature chimique. Le courant faradique peut être influencé par la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite), la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte, la vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons. La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. Il faut également tenir compte de l'intercalation des espèces de la solution au sein de l'électrode, qui influe sur la vitesse à laquelle la réaction faradique est possible. D'autre part, il est important de

considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de  $E = f(t)$ ). Ainsi, le courant est fonction non seulement du potentiel, mais également du temps. Les processus faradiques sont toujours associés à des processus non faradiques : soit parce que le système est dans des conditions de potentiel qui ne permettent pas le transfert (instantané) d'électron, soit parce que la cinétique de la réaction est très lente. Ces derniers peuvent causer une grande partie de la surtension (irréversibilité). En absence de processus faradique, on dira que l'électrode est idéalement polarisable. Le système se comporte alors comme un circuit qui associe un condensateur et une résistance. Si le système étudié ne présentait aucun processus non faradique, il n'y aurait aucune surtension due au phénomène d'interface et on pourrait appeler alors l'électrode idéalement non polarisée. La cinétique serait alors uniquement gouvernée par la réaction redox. Pour sa part, la pseudocapacité est la particularité d'un composé d'accumuler des charges à sa surface par le biais d'une réaction faradique. Il y aura donc changement de valence qui sera contrebalancé par l'ion de l'électrolyte : il se trouvera ainsi concentré en surface du film [13]. Par exemple, les oxydes métalliques sont des matériaux pseudocapacitifs. Leur utilité sera détaillée dans la prochaine sous-section.

Les électrodes à base de polymères conducteurs stockent de l'énergie par des processus de dopage des polymères. Le dopage impliquant un transfert de charge, il s'agit aussi de pseudocapacité. Ces systèmes sont les plus récents et ne sont pas encore au niveau du développement industriel car de nombreux problèmes subsistent, parmi lesquels le coût de synthèse, la mise en œuvre et la cyclabilité. La tension aux bornes est d'environ 1 V lorsque le système est chargé. Ces systèmes peuvent donc être assemblés soit en milieu organique, soit en milieu aqueux [13].

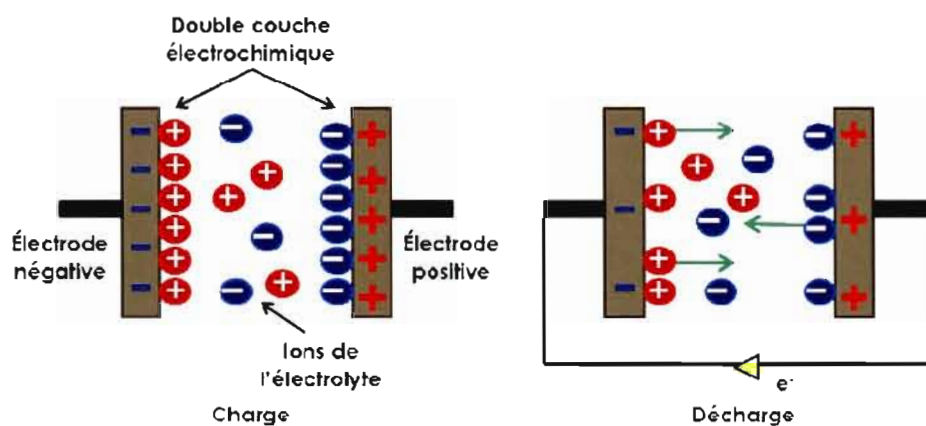
#### 2.2.4. Principe de fonctionnement

Depuis les dernières décennies, bien des termes spécifiques sont utilisés, sans pour autant que la nomenclature soit encore parfaitement stabilisée. Les termes supercondensateur et supercapacité sont fréquemment utilisés, bien que plusieurs autres appellations tentent de distinguer des dispositifs faisant intervenir divers processus de stockage. Ce sont des systèmes rechargeables comme les accumulateurs (les batteries par exemple), aussi appelés générateurs secondaires. Le supercondensateur électrochimique est simplement un dispositif constitué de deux électrodes, de composition identiques ou non, séparées par un électrolyte qui assure la conductivité au sein du système. Celui-ci se présente sous la même forme qu'un condensateur électrochimique classique à la seule différence qu'il ne possède pas de couche diélectrique dans sa partie électrolytique liquide tel qu'illustré à la figure 2.2.



**Figure 2.2 :** Comparaison entre le condensateur classique et le supercondensateur électrochimique

L'isolement électrique entre les deux électrodes se fait par l'intermédiaire du solvant contenant l'électrolyte. Le principe général de fonctionnement repose alors sur la formation d'une double couche électrique à l'interface de la solution électrolyte et d'une électrode polarisable. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne le stockage électrostatique de charges, ou l'orientation des ions de l'électrolyte, dans la double couche aux deux interfaces électrode-électrolyte. Celle-ci est formée, et ensuite relâchée, ce qui en résulte un mouvement parallèle des électrons dans le circuit externe, d'où la génération d'une énergie électrique. La figure 2.3 illustre ce processus électrochimique de base :



**Figure 2.3 :** Supercondensateur électrochimique à l'état statique chargé et dynamique de décharge



En pratique, le modèle de la surface est bien plus complexe. Dépendamment de la charge de l'électrode, des ions de charges contraires iront se positionner le long de celle-ci. Le stockage d'énergie s'effectue par organisation de la distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes, créant une zone appelée double couche électrique [14]. Notons deux caractéristiques importantes des supercondensateurs, conséquences du principe de stockage d'énergie électrostatique par couche double électrique : leur réversibilité en tension, bien que ces dispositifs soient fournis avec un sens de polarisation, et leur faible tenue en tension, limitée à quelques volts (par cellule élémentaire), suivant la nature du solvant électrolytique. L'énergie spécifique des supercondensateurs, typiquement de  $5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , est l'énergie maximale par masse de matériaux actifs qui peut être utilisée [12]. Cette valeur est affectée par la perte d'énergie due à différents facteurs tels que les surtensions d'activation (cinétique) et de concentration (problème de diffusion) des réactions électrochimiques, la passivation, la corrosion et la résistivité des matériaux. La résistivité du milieu électrolytique est également impliquée. Celle des supercondensateurs électrochimiques reste néanmoins nettement supérieure à celle des condensateurs électrolytiques classiques, conséquence de valeurs de capacité extrêmement élevées. Toutefois, pour la plupart des applications d'électronique de puissance, cette limitation sévère en tenue en tension rend incontournables la mise en série et les différents problèmes associés (équilibrage, mise en parallèle). Le choix du couple électrolyte-électrode est fondamental pour un supercondensateur, car l'énergie stockée dépend à la fois de la tension maximum supportée par l'électrolyte et de l'accessibilité de l'interface (liée à la nature des ions, à leur taille et à la concentration). Par ailleurs, le supercondensateur étant basé sur le principe de double couche, pour optimiser ce phénomène, il faut augmenter la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte ; on utilise alors des matériaux à très grande surface active, c'est-à-dire des électrodes poreuses.

### 2.2.5. *Électrodes poreuses*

Pour exploiter au mieux le potentiel de couche double électrique en termes d'énergie spécifique et de capacité volumique, il convient d'accroître la surface de contact entre électrode et électrolyte sans augmenter outre mesure le volume total de l'ensemble. On a recours pour ce faire à des matériaux d'électrodes poreux de très grande surface spécifique, comme le carbone activé qui présente des surfaces spécifiques supérieures à 1000 m<sup>2</sup>/g. Que ce soit le carbone ou autres, la structure poreuse de ces matériaux n'est jamais parfaitement homogène, car la taille des pores peut varier. L'imprégnation de l'électrolyte dans le matériau dépend aussi entre autres de la viscosité du solvant et de la différence de la tension de surface solide/liquide. La capacité obtenue dans un solvant organique sera inférieure à celle dans un solvant aqueux, tant donné que les sphères de solvation sont plus petites dans le cas de l'eau et peuvent pénétrer davantage dans la structure poreuse de l'électrode.

## 2.3. *Systèmes actuels*

La fenêtre électrochimique joue un rôle prépondérant dans la densité d'énergie fournie par un système. Dans le cas d'un supercondensateur électrochimique, l'énergie emmagasinée est donnée par la formule simple suivante [15] :

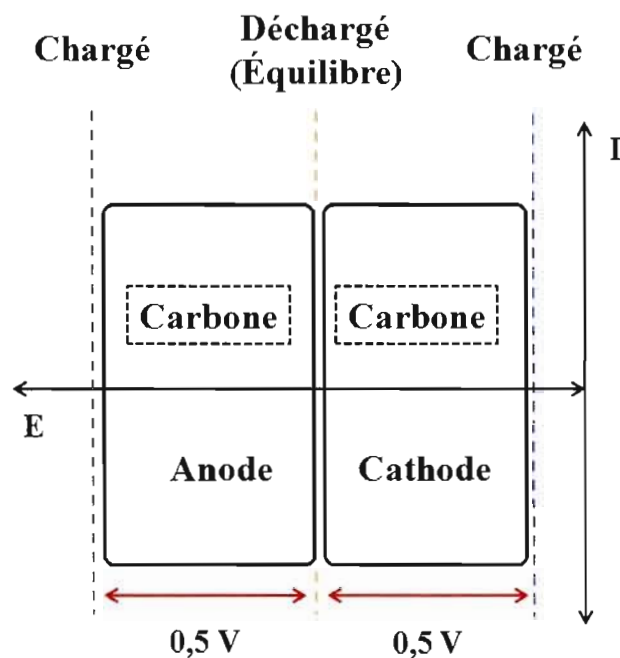
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad [2.1]$$

où C est la valeur de la capacité spécifique, et V, la fenêtre de potentiel. Cette équation met en évidence la contribution largement plus importante du deuxième paramètre. C'est pourquoi ce type de technologie électrochimique cherche à étendre

ce potentiel de cellule au maximum, tout en respectant les limites du système pour permettre une stabilité optimale au fil des cycles. Les solvants organiques permettent une fenêtre large pouvant atteindre les 2,7 V. Bien que les systèmes actuels utilisent majoritairement ce type de solvant, celui-ci engendre des problèmes de résistances, de toxicité, de coût et de sécurité. C'est pour ces raisons que les recherches se concentrent depuis plusieurs années à optimiser les systèmes avec milieu aqueux. Il existe deux types de systèmes de supercondensateurs électrochimiques en milieux aqueux : symétrique et asymétrique.

### *2.3.1. Systèmes symétriques*

Dans le cas où les électrodes du système sont identiques, on parle d'un système symétrique où celles-ci sont composées généralement de carbone. Ce composé possède une grande surface spécifique due à sa porosité, une conductivité électronique élevée, une stabilité chimique et électrochimique et un faible coût. Les propriétés électroniques des électrodes dépendent fortement de la porosité du carbone utilisé et de la taille moléculaire des ions de l'électrolyte. Les charbons utilisés possèdent des surfaces spécifiques allant de 1000 à 2500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Le stockage d'énergie est réalisé uniquement par l'organisation de charges (adsorption réversible) à la surface de l'électrode (processus non faradique). Le comportement électrochimique de ce type de système est illustré à la figure 2.5.

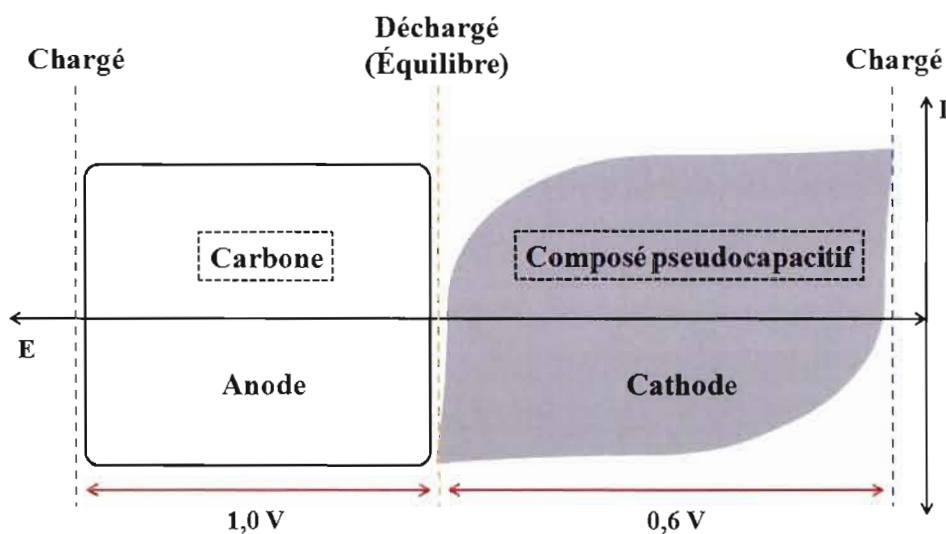


**Figure 2.5 :** Comportement électrochimiques typique des électrodes d'un système symétrique de carbone en voltampérométrie cyclique

Ces carbones possèdent des capacités de 100 à 200 F/g en milieu aqueux et de 50 à 150 F/g en milieu organique. En théorie, leurs surfaces spécifiques devraient permettre à ces carbones d'atteindre des capacités supérieures, mais la solvation des ions dans l'électrolyte limite l'accès à la totalité de la porosité [16]. Les supercondensateurs électrochimiques carbone/carbone sont les plus développés industriellement et il existe une panoplie de brevets déposés depuis une vingtaine d'années.

### 2.3.2. Systèmes asymétriques

Un système asymétrique ou hybride, incorpore une électrode utilisée normalement dans les accumulateurs afin d'augmenter l'énergie volumique du dispositif. Cela implique l'utilisation d'un composé pseudocapacitif générant un transfert de charge pour une des électrodes, alors que l'autre est composée de carbone. Dans certains cas, la cinétique de la réaction charge-décharge peut se produire presque aussi rapidement et de façon réversible qu'une double couche électrique. Cette combinaison élargie la fenêtre de potentiel, passant de 1,0 V pour les systèmes symétriques à des valeurs entre 1,5 et 1,7 V [15]. Ce dispositif permet d'obtenir un composant hybride au compromis énergie/puissance pouvant intéresser certaines applications. Les capacités obtenues sont de 10 à 100 fois plus élevée que le système symétrique [17]. Le comportement du système asymétrique est décrit à la figure 2.6.



**Figure 2.6 :** Exemple de comportement électrochimique des électrodes d'un système asymétrique en voltampérométrie cyclique

L'habilité du système à stocker l'énergie dépend en grande partie du matériau d'électrode utilisé ainsi que de l'électrolyte. Le choix de ces composantes est très large et les recherches effectuées dans les 30 dernières années ont déjà révélé un grand nombre de possibilités. Les plus prometteurs sont entre autres les oxydes métalliques dus à leur grande capacité théorique.

#### ***2.4. Oxyde de manganèse***

Le phénomène de pseudocapacité électrochimique est basé sur l'électrosorption et les réactions redox à la surface de l'électrode. Ces réactions n'ont lieu habituellement qu'en surface, ce qui leur confère une réversibilité élevée ainsi qu'une importante cyclabilité due à l'absence des limitations cinétique d'intercalation des ions au sein du matériau. Les électrodes permettant ce type d'accumulation de charge sont principalement constituées d'oxydes métalliques. Il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique pour leurs performances élevées ( $\text{RuO}_2$  : 700-1000 F/g) [11,18,19]. Le comportement électrique de ces supercondensateurs est complexe. Par contre, cette technologie est relativement onéreuse, aussi bien au niveau de la matière première qu'à celui des procédés de fabrication. Aussi, ces composés métalliques sont néfastes pour l'environnement. Un autre oxyde offre de bonnes propriétés électrochimiques, une capacité théorique très élevée de 1380 F/g [8], un coût nettement inférieur à ceux mentionnés plus haut, et est moins dommageable pour l'environnement : l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ). Une structure similaire de cet oxyde a d'abord été appliquée aux recherches sur les batteries au

lithium ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) [20]. Ce sera en 1999 que l'équipe de Goodenough fera paraître leurs premiers essais visant son application dans les supercondensateurs électrochimiques [21]. Une capacité spécifique de 200 F/g est alors atteinte avec une électrode composite à base de  $\text{MnO}_2$  amorphe, et sera difficilement dépassées au cours des années suivantes. L'électrode de type composite consiste en un mélange mécanique d'oxyde, d'additif conducteur (carbone) et d'un polymère liant. Dû à la grande densité et la faible conductivité électronique du  $\text{MnO}_2$  ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  S/cm), il est difficile d'atteindre des valeurs de capacités près de celle théorique [22]. Afin de contourner ces limitations, l'ajout d'un additif de carbone permet d'obtenir de meilleurs résultats. À ce jour, en laboratoire, les meilleurs résultats en terme de capacité spécifique du  $\text{MnO}_2$  sont obtenus avec des films minces (~800 F/g), et les films composites dépassent rarement les 250 F/g. L'inconvénient est que l'application industrielle ne peut s'effectuer avec des films minces puisque de fortes densités d'énergie sont nécessaires. Le tableau 2.2 regroupe les valeurs de capacités spécifiques obtenues dans diverses études pour des films minces et des films composites.

**Tableau 2.2** : Capacités spécifiques obtenues pour diverses études selon la masse de  $\text{MnO}_2$  utilisée

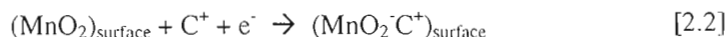
	Masse $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Capacité spécifique ( $\text{F}/\text{g}^{-1}$ )	Références
Films minces	0,001	678	[23]
	0,018	330	[24]
	0,116	150	
	0,045	353	[25]
	0,13 - 015	285	[26]
	0,18	243	[27]
	0,22	230	[28]
	0,20 – 0,25	220	[29]
	0,47	260	[30]
	4,70	50	
Composites	0,4	381	[31]
	0,6	153	
	0,64	281	[32]
	40	120	[33]

Il est aisé de constater dans ce tableau que l'augmentation de la masse active, même très légère, entraîne une diminution drastique de la capacité spécifique. Là est un autre problème à surmonter en vue de l'application industrielle.

L'oxyde de manganèse emmagasine une charge via l'accumulation de cations de l'électrolyte en surface, accompagné de la réduction des sites Mn de la structure par les électrons du circuit externe. Le système redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  engendre le transfert d'un seul électron. Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudocapacitif lors du changement de valence du manganèse. En premier lieu, il est supposé qu'un



mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations ( $C^+$ ) se produise à la surface de l'électrode [21].



où  $C^+$  est un proton hydraté ou un cation alcalin. D'un autre côté, la possibilité d'insertion/extraction de ces mêmes espèces se produise au sein du matériel [23].

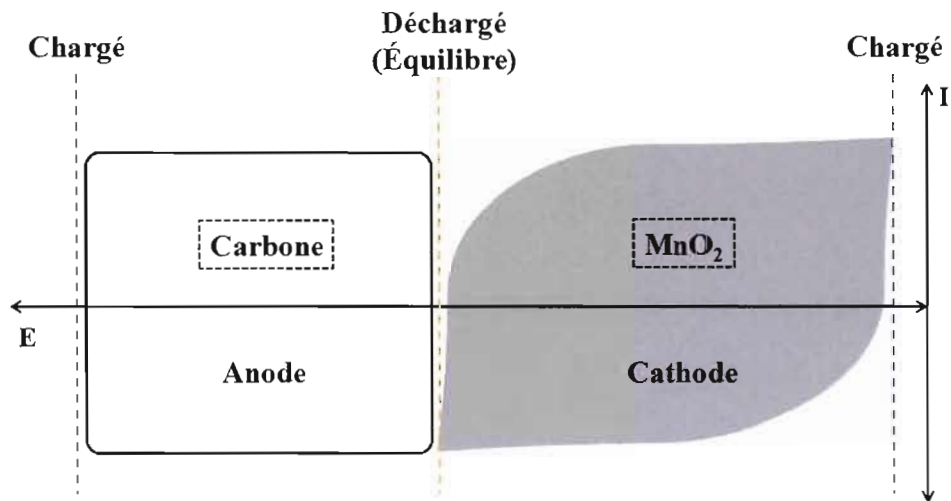


Dans une première étude, Toupin et Bélanger ont démontré que la diffusion ionique influence les performances électrochimiques des électrodes composites à base de  $MnO_2$  [34]. Suite à une étude plus approfondie, il a été démontré que la diffusion des protons dans la structure de l'oxyde est faible ( $\sim 6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à travers le changement de valence également prouvé par cette équipe et serait majoritairement effectuée par les cations de l'électrolyte. Aussi, il a été démontré que les processus faradiques de l'oxyde de manganèse se produisent en surface de l'électrode [8]. De plus, l'expansion réversible de l'oxyde durant le transfert de charge aux sites Mn a été démontrée. Ceci indique qu'il y a insertion ou intercalation des cations. [22,35]. Selon une étude récente, le processus insertion/extraction se produirait majoritairement avec les structures cristallines de  $MnO_2$ , alors que celui adsorption/désorption serait associé dans les composés plutôt amorphe [36]. Il est donc possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément [26]. Cette réaction est réversible ; ainsi elle permet la charge et la décharge de l'électrode au fil des cycles d'utilisation du système de stockage. Les limites de la fenêtre électrochimique du  $MnO_2$  sont la réduction irréversible et la dissolution du manganèse aux potentiels cathodiques, et l'évolution de l'oxygène (corrosion du support) et la transformation irréversible du manganèse en  $MnO$  se produit à fortes

surtensions anodiques. Ces limitations vont influencer la durée de vie d'un système de stockage d'énergie complet : c'est pourquoi la fenêtre de potentiel du  $\text{MnO}_2$  utilisée s'étend sur 0,9 V. Un autre facteur limitant est la surface de l'électrode : l'augmentation de celle-ci est directement reliée à l'énergie que l'on peut stocker. La complexité de chaque système est étudiée dans de très nombreuses recherches.

L'oxyde de manganèse se retrouve sous une douzaine de structures avec des propriétés physiques et électrochimiques différentes : ceci permet plusieurs avenues de recherche. Les oxydes non-stœchiométriques seront nommés  $\text{MnO}_2$  également. [22]. Plusieurs études des plus intéressantes ont mis en lumière les avantages et inconvénients de ces structures en vue d'une application en supercondensateur électrochimique [37,38,39,40]. Une étude de la capacité de diverses structures du  $\text{MnO}_2$  a démontrée que la morphologie dépend de la méthode de synthèse (précurseurs, températures de recuits) et entraîne des variations marquées dans les valeurs de capacités spécifiques obtenues [41]. Cette même étude soutient que, contrairement aux structures de carbone, la surface spécifique de l'oxyde de manganèse aurait un impact limité sur les performances électrochimiques du composé. Cependant, la capacité spécifique corrèle avec la conductivité ionique liée à la microstructure utilisée. D'autres formes de  $\text{MnO}_2$  incorporant des métaux de transitions tels les oxydes de nickel-manganèse ou de cobalt-manganèse offrent de bons résultats pour des films minces, soit respectivement de 621 et 498 F/g [42].

Pour un supercondensateur électrochimique asymétrique complet, le carbone servira d'électrode négative, alors que l'électrode de  $\text{MnO}_2$  sera la positive. La figure 2.7 illustre les plages de potentiels occupées par les deux électrodes qui travaillent de façon complémentaire à la manière d'un condensateur :



**Figure 2.7 :** Comportement électrochimiques (voltampérogrammes cycliques) des électrodes d'un système asymétrique à base de  $\text{MnO}_2$

La forme rectangulaire typique du voltampérogramme cyclique du carbone représente la rapidité de la réponse du courant au changement de potentiel : ceci est essentiel pour assurer une énergie de stockage optimale au cours de processus de charge-décharge rapides. Un système complet testé en laboratoire a offert une excellente stabilité de la performance avec seulement 12 % de perte au-delà de 190 000 cycles [33].

## **2.5. Additif conducteur : le carbone**

### *2.5.1. Noir d'acétylène*

Le noir d'acétylène est dérivé à partir de précurseurs organiques riches en carbone suite à un traitement thermique sous atmosphère inerte. La capacité de double couche du carbone dans un liquide en général varie entre 5 et 20 F/g, dépendamment de l'électrolyte. Il est jusqu'à maintenant le carbone le plus utilisé dans les études scientifiques due à sa grande stabilité et sa bonne conductivité. Cependant, d'autres alternatives sont envisagées en vue d'optimiser les performances des électrodes composites.

### *2.5.2. Nanotubes de carbone*

Observés pour la première fois dans les années 90, les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Comme dans le cas des batteries, les nanotubes de carbone ont été ciblés comme candidats potentiels pour application dans les supercondensateurs électrochimiques. Ce type de carbone est un produit de décomposition catalytique d'hydrocarbures. Ils sont formés d'une ou plusieurs parois concentriques où les atomes de carbone sont organisés en réseaux d'hexagones. Dépendamment de la méthode de synthèse, les nanotubes à simple paroi (single wall carbon nanotubes (SWCNT)) ou les nanotubes à multiples parois (multi-wall carbon nanotubes (MWCNT)) peuvent être obtenus, combinant tous les deux une surface

externe accessible et une conductivité électronique très élevée. La densité de la plupart des nanotubes de carbone s'estime à  $\sim 1,75 \text{ g/cm}^3$  et leur capacité spécifique varie entre 20 et 80 F/g pour des échantillons purifiées [43]. Les électrodes composites à base de  $\text{MnO}_2$  et de nanotubes de carbone (CNT) ont fait l'objet de nombreuses études [44,45,46]. De part leur structure et leurs propriétés électroniques uniques, ils offrent une grande surface spécifique et une excellente conductivité électronique. Leur ajout dans un film composite permet alors une diminution de la densité du film, ce qui optimise l'utilisation du matériau pseudocapacitif par l'accès plus facile des ions au sein de la matière active. À noter que la quantité utilisée dans le film est critique : d'une grande trop quantité de CNT engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode du au manque de  $\text{MnO}_2$ , et qu'une quantité insuffisante engendre une forte chute ohmique étant donné la faible conductivité électronique de l'oxyde [47-48].

D'autres recherches se penchent pour leur part sur la dispersion de  $\text{MnO}_2$  à la surface des nanotubes de carbone [49]. Cet axe de recherche a pour but de fixer par un lien covalent le  $\text{MnO}_2$  à la surface du carbone pour ensuite effectuer l'efficacité électrochimique. Ceci permet de mieux contrôler l'homogénéité du contact entre l'oxyde et le support de carbone. Réactions chimiques et électrodéposition sont les méthodes les plus efficaces jusqu'à maintenant. Par exemple, de bonnes capacités spécifiques sont obtenues avec des films minces électrodéposés ( $0,5 \text{ mg/cm}^2$ ) en milieu aqueux 471 F/g [50]. La dispersion de  $\text{MnO}_2$  sur des nanotubes de carbone et du papier de carbone offre une bonne performance (322 F/g) ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes en vue d'un assemblage asymétrique [49]. Cependant, ces techniques n'offrent pas de résultats concluant pour des films plus épais en vue d'une application industrielle.

### 2.5.3. Nanofibres de carbone (VGCF)

Les « vapor grown carbon fiber » (VGCF), ou nanofibres de carbone, promettaient d'éliminer plusieurs problèmes rencontrés avec les électrodes composites. Il s'agit d'une structure carbonée possédant une bonne conductivité électronique. Ils sont produit à partir de gaz naturel combiné à des particules de catalyseur de fer formés par la dégradation du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Lorsque les particules de catalyseurs sont dispersées et activées avec du soufre, les filaments de carbone sont produit abondamment dans un réacteur maintenu à 1100 °C [51]. Certaines techniques entraînent la présence d'impuretés (couche superficielle de carbone amorphe) dans le produit final, ce qui nécessite un traitement supplémentaire en laboratoire pour les éliminer (traitement acide, thermique, etc.). Cependant, d'autres produits commerciaux sont exempts d'impuretés majeures. Ceux-ci possèdent une densité de 2 g/cm<sup>3</sup> et une faible surface spécifique de 13 m<sup>2</sup>/g [52]. Leur capacité spécifique n'est que de 1 F/g, mais celle-ci peut être augmentée avec le traitement thermique. L'avantage de l'utilisation de ces fibres est qu'elles permettent de diminuer la densité du matériau grâce à leur structure dans un film composite au même titre que les nanotubes de carbone. Leur structure apporte des propriétés différentes aux films étudiés (conductivité, maintien). Une combinaison de VGCF et de CNT dans le cas d'électrode de silicium augmente le volume du mélange (diminution de la densité) et favorise la percolation électronique [53]. L'activation de ces fibres par diverses techniques permet d'augmenter la surface spécifique du carbone, mais entraîne souvent l'effondrement de la structure des filaments [54]. Une étude avec des électrodes composites à base de VGCF et d'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) offre des capacités spécifiques élevées de 1017 F/g [55].

## 2.6. Polymères liants et électrolytes

### 2.6.1. Polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un fluoropolymère liant isolant issu du tétrafluoroéthylène. Ses propriétés mécaniques, sa résistance thermique et sa stabilité chimique permettent un bon maintien des films composites en supercondensateurs électrochimiques sans trop isoler les particules actives du matériau étudié. C'est pourquoi il est le principal liant utilisé dans ce type de technologie.

### 2.6.2. Nafion

La Nafion est un polymère comportant des zones hydrophobes et d'autres hydrophiles. Son squelette permet donc la circulation des ions le long de ses groupements sulfonates est représentée à la figure 2.8.

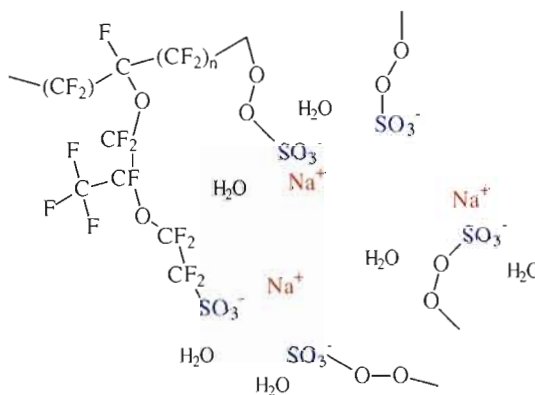


Figure 2.8 : Structure du Nafion

La conductivité ionique, ou la mobilité des ions à travers la matrice poreuse d'une électrode, assurerait l'accessibilité électrochimique du cœur du film. Évidemment, le mouvement d'un ion dans un petit pore sera plus difficile que dans un grand. L'utilisation d'un polymère liant échangeur d'ions tel le Nafion devrait, grâce à ses terminaisons sulfonates, assurer l'accessibilité des ions vers la matière active interne d'un film composite. Les premiers essais avec ce polymère en suspension liquide pour ce type d'électrode composite à été effectué avec le  $\text{RuO}_2$  [56]. De bonnes valeurs de capacités sont obtenues et maintenues au fil des cycles de charge/décharge.

### 2.6.3. *Électrolyte*

La puissance maximale que peut fournir une source d'énergie électrique dépend directement de sa résistance interne. Dans le cas des supercondensateurs, cette dernière est composée de deux termes, l'un associé à la conduction électronique et donc dépendant de la qualité électrique des électrodes, et l'autre associé à la conduction ionique. Ce second facteur, dans lequel intervient la conductivité de l'électrolyte ainsi que l'aptitude des ions à migrer plus ou moins aisément dans la porosité de l'électrode jusqu'à la couche double, est par conséquent essentiellement lié aux caractéristiques de l'électrolyte. Citons la concentration en porteurs de charge libres (fonction de la solubilité du sel dans le solvant, et du taux de dissociation du sel), la mobilité de ces porteurs (fonction de la viscosité du solvant et de la taille effective des ions en solution), la solvation des ions, et la valence des ions [11]. La densité d'énergie des supercondensateurs électrochimiques dépend fortement de leur tenue en tension, paramètre étroitement lié à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. C'est le second facteur qui guide le choix d'un électrolyte à utiliser dans la fabrication des systèmes électrochimiques.



Aussi, il est nécessaire de souligner que les collecteurs de courant jouent un rôle important pour le courant que pourra délivrer le composant, car la résistance de contact entre le collecteur et l'électrode peut être non négligeable. La qualité du contact électrode/collecteur est également fondamentale dans le vieillissement du composant. Les matériaux collecteurs de courant sont limités par les résistances multiples et la corrosion.

## Chapitre III

### 3. Matériel et méthodes

#### 3.1. Synthèse du $MnO_2$

La synthèse de l'oxyde de manganèse hydraté amorphe,  $\alpha\text{-MnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , s'effectue selon un processus simple de précipitation en mélangeant une solution 0,17 M de permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4$ , à une seconde de 0,15 M d'acétate de manganèse,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . La réaction simplifiée s'opérant en solution est alors [21]:



Le mélange demeure sous agitation constante durant 6 heures. Le produit de la réaction, sous forme d'un précipité brun, est alors recueilli par filtration sous vide à travers une membrane (Osmonics, Magna Nylon 0,45  $\mu\text{m}$ ) sur un entonnoir Büchner. Un rinçage méticuleux et répété deux fois avec de l'eau Nanopure est nécessaire afin de s'assurer de retirer le maximum d'acide et d'ions potassium du précipité. Le  $\text{MnO}_2$  obtenu est ensuite séché à 100 °C durant au moins 12 heures.

### ***3.2. Caractérisation physico-chimique***

#### ***3.2.1. Analyse thermogravimétrique***

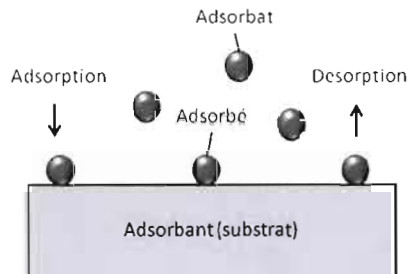
L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon liée aux transformations chimiques et à sa dégradation lorsqu'il est soumis à une rampe de température. Cette technique d'analyse permet de déterminer la composition des matériaux étudiés, les températures de décomposition, les taux de dégradation, la stabilité oxydante et le taux d'humidité. L'identification des groupements chimiques qui composent l'échantillon est possible en raison de la spécificité des réactions chimiques se produisant au-dessus des températures ambiantes. Ces caractéristiques uniques sont liées à la structure moléculaire de l'échantillon. D'ailleurs, des courbes thermogravimétriques caractéristiques sont répertoriées pour des matériaux spécifiques. Les températures maximales atteintes en moyenne par les appareils d'analyse thermogravimétrique sont de l'ordre de 1000°C. Ces analyses peuvent s'effectuer sous divers atmosphères tels l'azote, l'oxygène, l'hélium ou le dioxyde de carbone. Lorsque l'atmosphère change, il se produit une variation de flottabilité (poussée d'Archimède), qui induit une variation de poids. Il faut donc dans l'idéal faire une mise à zéro après le changement d'atmosphère.

L'analyse des carbones (noir d'acétylène (AB), nanotube de carbone (CNT) et fibres de carbones (VGCF)) a permis de connaître leur température de décomposition respective (sous oxygène), et le comportement de leur surface sans oxygène (sous azote). Un appareil Seiko Instruments Exstar 6000 couplé à un logiciel d'acquisition (TG/DTA Standard Analysis 5.8) a été utilisé. Un débit de 100 mL.min<sup>-1</sup> d'oxygène (Praxair, 2,6) ou d'azote (Praxair, 4,8), selon l'analyse, a permis l'analyse des poudres précurseurs (~8 mg). Après une stabilisation de l'échantillon à 40°C pendant

30 minutes, une vitesse de chauffage de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  a été imposée sur un intervalle allant de  $40^{\circ}\text{C}$  jusqu'à une température finale de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### *3.2.2. Isotherme d'adsorption et surface spécifique (BET)*

Des propriétés telles que la solidité, la rigidité, la perméabilité et la corrosion peuvent être reliées à la structure poreuse d'un matériau. De plus, la surface spécifique et la distribution de tailles des pores sont des paramètres essentiels à la caractérisation des solides, notamment ceux utilisés comme matériaux d'électrodes d'un supercondensateur électrochimique. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules utilisées pour l'analyse. Celle-ci considère donc toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. La technique d'adsorption gazeuse permet une mesure sans modification de la structure géométrique de l'échantillon et de l'aire totale de la surface des particules, y compris l'aire des pores ouverts accessibles aux molécules de gaz utilisés pour l'analyse. Le principe d'adsorption reconnu dans la communauté scientifique pour la détermination de l'aire massique est l'adsorption physique de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces intermoléculaires dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) entre la surface d'une poudre ou d'un solide (adsorbant) et un fluide ou gaz susceptible d'être retenu à sa surface (adsorbat). On parle alors de physisorption (figure 3.1). À noter que les mécanismes d'interactions entre adsorbant et adsorbat ne sont pas encore entièrement compris.

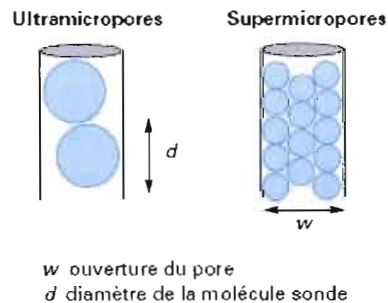


**Figure 3.1** : Adsorbant et adsorbé lors du processus d'adsorption et de désorption

Les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie, de la taille des pores ainsi que de leur distribution. Actuellement, on distingue trois types de pores [57] :

- les *macropores* dont le diamètre est supérieur à 50 nm ;
- les *mésopores* dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm ;
- les *micropores* dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

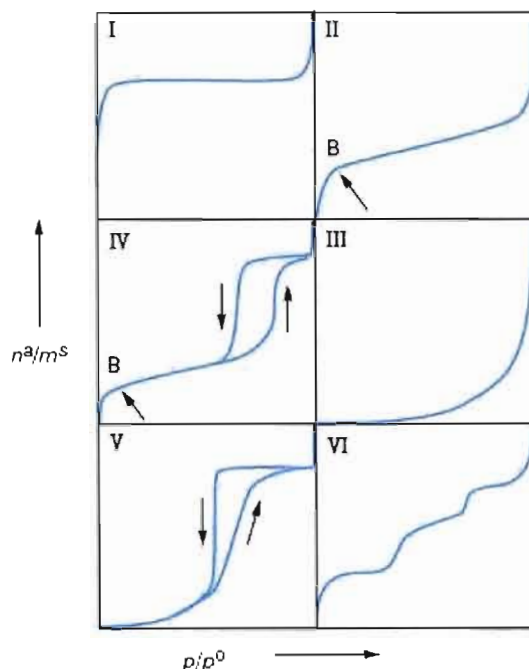
De surcroît, deux catégories de micropores sont distinguées en considérant le rapport de leur ouverture  $w$  au diamètre  $d$  d'une molécule sonde (les molécules de d'azote ou de dioxyde de carbone, par exemple) prise comme référence. Lorsque ce rapport  $w/d$  est inférieur à trois, on parle d'*ultramicro pores* ; lorsque ce rapport est égal ou supérieur à trois, on parle de *supermicropores* (figure 3.2).



**Figure 3.2** : Distinction entre ultramicropore et supermicropore [57]

### 3.2.3. Isotherme d'adsorption

La méthode classique d'adsorption gazeuse utilise comme adsorbat l'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) sous pression atmosphérique. L'emploi des mesures volumétriques permet de déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Concrètement, l'isotherme est déterminé par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans l'échantillon. L'adsorption devient importante seulement pour des températures situées près du point d'ébullition de l'adsorbat. À chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. Plusieurs pressions sont imposées, permettant de tracer une isotherme d'adsorption. Les six types d'isothermes d'adsorption définis par l'« International Union of Pure and Applied Chemistry » (IUPAC) sont présentés à la figure 3.3. Cette organisation non gouvernementale est l'autorité reconnue pour le développement de règles à adopter pour la nomenclature, les symboles et la terminologie des éléments chimiques et de leurs dérivés [58].

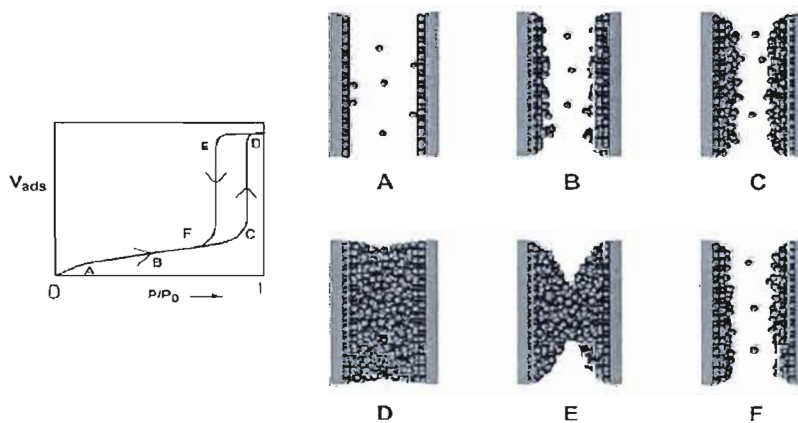


**Figure 3.3 :** Représentation schématique des six types d'isothermes d'adsorption définis par l'IUPAC [57]

Le mécanisme de l'adsorption dépend de la taille des pores, ou plus précisément du rapport adsorbat/taille de pore. Les interactions entre le gaz et le solide font varier la forme des isothermes et évidemment des mécanismes semblables peuvent se produire dans différentes tailles de pore avec des molécules d'adsorbant de différentes dimensions. Les pores de tailles différentes se rempliront à diverses valeurs de pression, les plus petits d'abord. Par conséquent, le mécanisme de l'adsorption dépend du rapport de la taille d'entrée de pore par le diamètre moléculaire de l'adsorbant. L'isotherme de type I est typique d'un solide microporeux de faible surface externe, l'adsorption étant limitée par le volume microporeux accessible. L'isotherme de type II est associé aux solides non poreux ou macroporeux en surface caractérisés par une forte croissance de multicouches durant l'adsorption aux

pressions élevées. Les isothermes de type III et V sont caractérisés par de faibles interactions gaz-solide [59]. Le type III provient tant de solides non poreux que microporeux. Le type V est quant à lui associé aux solides microporeux ou mésoporeux. Les isothermes de type IV et V sont généralement observés pour des solides mésoporeux. L'isotherme de type VI est rarement observé et est dû à la formation complète d'une monocouche avant le début de la formation des couches subséquentes (i.e. multicouches) [57]. À souligner que les définitions de la taille de pore, comme celles faites par IUPAC à partir des isothermes d'adsorption, doivent seulement être employées comme référence générale dans l'étude du comportement d'adsorption.

La géométrie non-uniforme des pores mène souvent à des différences entre les processus d'adsorption et de désorption dans un capillaire. La présence de l'hystérésis (déformation de l'isotherme) est liée à des phénomènes de condensation (durant l'adsorption) et d'évaporation (durant la désorption) capillaire à basse pression relative dans le centre du pore [60]. La figure 3.4 illustre bien le phénomène en parallèle de l'isotherme d'adsorption obtenu.



**Figure 3.4 :** Processus de condensation capillaire lié à l'isotherme d'adsorption [57]

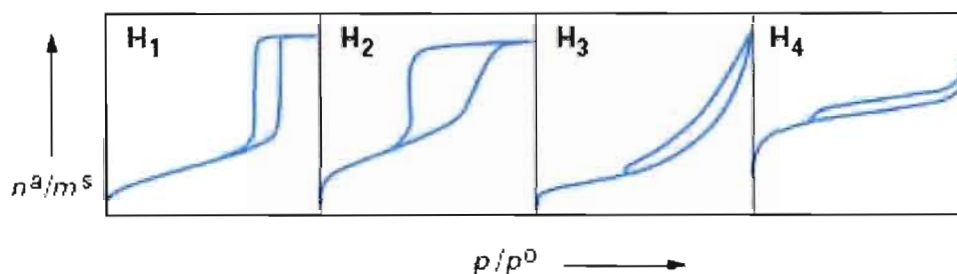


Le modèle proposé afin d'expliquer le phénomène de condensation capillaire considère que les pores sont une série d'éléments cylindriques ouverts où les multicouches de gaz adsorbé peuvent se former sur leurs parois jusqu'à ce que le film adsorbé développe une tension superficielle. Celle-ci est le résultat d'un plus grand nombre d'interactions de van der Waals entre les molécules de phase vapeur à l'intérieur de l'espace restreint d'un capillaire. Ce phénomène se produit habituellement dans les mésopores qui ont le diamètre approprié pour laisser entrer la molécule de gaz. L'équation de Kelvin peut être employée pour décrire le phénomène de la condensation capillaire. Lorsque la pression d'équilibre devient égale à la pression de vapeur de saturation, il y a une condensation spontanée de l'adsorbat dans le pore jusqu'à ce que ce dernier soit bloqué par un ménisque biconcave. Les premières molécules à s'infiltrer dans le pore étant les initiatrices en vue d'une nucléation pour le processus de condensation. L'aspect caractéristique de la condensation capillaire est que cette condensation se produit à une pression au-dessous de la pression de saturation. À ce moment, la pression de vapeur est associée à un ménisque biconcave qui est représenté par [57] :

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\frac{2\gamma \cos \theta V_{mol}}{rRT}} \quad [3.2]$$

où  $P$  et  $P_0$  sont les pressions d'équilibre et de saturation, respectivement,  $\gamma$  est la tension de surface de l'adsorbat ( $\text{N.m}^{-2}$ ),  $\theta$  l'angle de contact entre l'adsorbat et la paroi du pore (égal à 0 pour  $\text{N}_2$ ),  $V_{mol}$  le volume molaire de l'adsorbat,  $r$  le rayon du pore cylindrique,  $R$  la constante des gaz ( $8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

Puisque la géométrie des pores affecte la forme et la courbure d'un ménisque, l'équation de Kelvin pourrait être représentée différemment chaque fois que le ménisque change le long d'un capillaire. Ceci rend rapidement l'analyse des isothermes par l'intermédiaire de l'équation de Kelvin complexe. Ceci dit, l'étude d'isotherme d'adsorption se référant à la condensation capillaire est actuellement la principale méthode pour déterminer la taille de pore dans un domaine mésoporeux. L'allure de cette déformation varie en fonction de la forme des pores tel que définie par de Boer et représenté à la figure 3.5 [61].



**Figure 3.5 :** Représentation schématique des quatre types d'hystérésis [57]

Il est fréquent d'observer un hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. La classification représentée à la figure 3.4 schématise les quatre types de boucles généralement obtenue expérimentalement. La boucle H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèle et presque verticale : ceci se traduit par la présence d'une distribution très étroite de mésopores. Le type H2 pour sa part est observé dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. À noter que les types H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisés par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants poreux. Pour ce qui est le l'hystérésis H3, il est observé dans le cas où l'adsorbant est sous forme d'agrégats, attribuée à une condensation capillaire dans une texture non rigide. Ce type ne représente pas une structure mésoporeuse définie. Enfin, La boucle H4 est souvent observée pour les solides microporeux ayant des feuillets liés entre eux dans lesquels la condensation capillaire se produit.

Toutefois, l'hystérésis n'est pas toujours observée et ne peut donc être associée exclusivement à la présence de mésopores. Certains pores peuvent se remplir et se vider par l'intermédiaire d'un ménisque hémisphérique. Par conséquent, la désorption est exactement le processus inverse de l'adsorption supprimant toute différence dans le mécanisme, et par conséquent engendrant l'absence d'une boucle d'hystérésis. [62]

### *3.2.4. Surface spécifique (B.E.T.) et distribution poreuse*

Les méthodes expérimentales utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondées sur les travaux datant de 1938 de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus sous les initiales B.E.T.. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé

expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'application de l'équation de B.E.T est linéaire seulement sur la gamme  $P/P_0 = 0,05$  à  $0,3$ . Cette équation voit cependant son application restreinte puisque le modèle ne peut décrire en juste proportion l'adsorption dans les micropores. La théorie BET nécessite plusieurs simplifications et l'isotherme BET peut être décrit par la relation [63] :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1 - (P/P_0))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad [3.3]$$

où  $P/P_0$  est la pression relative dans la cellule,  $V_{ads}$  le volume adsorbé,  $V_m$  le volume d'une monocouche d'adsorbat et  $C$  est une constante reliée à l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Un graphique de  $(P/P_0) / [V_{ads} (1 - (P/P_0))]$  en fonction de  $P/P_0$  donne une droite dont la pente,  $C-1/V_m C$ , et l'ordonnée à l'origine,  $1/V_m C$ , sont obtenues. La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) peut ensuite être évaluée à partir de l'expression :

$$S_{BET} = \frac{V_m A N_A}{m_e V_{mol}} \quad [3.4]$$

où  $A$  est la surface de la section d'une molécule d'adsorbat (égale à  $16,2 \text{ \AA}^2$  dans le cas de l'azote),  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  molécules  $\text{mol}^{-1}$ ),  $V_{mol}$  le volume molaire aux conditions standards (1 atm, 273,15 K,  $22,4 \text{ L mol}^{-1}$ ) et la masse de l'échantillon,  $m_e$ .

À des fins de comparaison entre les poudres, la modélisation du système poreux utilisée est celle basée sur la *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) et ne considérant que la branche d'adsorption [64]. Bien que d'autres modèles soient possibles, cette méthode est toutefois plus récente et permet une analyse simultanée de la microporosité (< 2 nm) et de la mésoporosité (2 - 50 nm). Elle est basée sur les interactions intermoléculaires fluide-fluide (propriétés dans la masse) et fluide-solide (propriétés à l'interface). La distribution poreuse du solide est déterminée à partir de la déconvolution de l'équation généralisée de l'isotherme d'adsorption selon l'équation. Cette équation représente l'isotherme expérimental comme étant équivalent à la sommation normalisée des isothermes théoriques spécifiques à chacun des pores de diamètres différents [64].

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N\left(\frac{P}{P_0}, D\right) f(D) dD \quad [3.5]$$

où  $N(P/P_0)$  est l'isotherme expérimental,  $D$ , le diamètre du pore,  $N(P/P_0, D)$ , l'isotherme théorique d'un pore de diamètre  $D$  et  $f(D)$ , la fonction de la distribution poreuse à déterminer. L'équation implique donc que l'intégralité de l'isotherme consiste en un nombre d'isothermes individuels spécifiques à un pore donné multiplié par leur distribution relative,  $f(D)$ , sur un intervalle de dimension des pores.

Dans ce travail, les analyses de surfaces spécifiques des poudres furent effectuées à l'aide de l'appareil de marque Quantachrome Instruments (ASSIMP-VP6 #10904100801) et du logiciel correspondant Autosorb-1 / AS1 Win Version 1,50. Pour ces analyses, l'isotherme d'adsorption de l'azote (4,8, Praxair) à sa température de liquéfaction (-196°C) a permis d'évaluer l'aire spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) de chacune des poudres, dont les masses ont variées entre 0,04 et 0,08 g, par application de l'isotherme BET. L'appareil BET permet d'effectuer des mesures dans de bonnes

conditions pour des surfaces d'échantillon comprises entre 5 et 50 m<sup>2</sup>. La quantité d'échantillon nécessaire pour l'analyse dépend donc de la surface spécifique de l'échantillon. Par exemple, si l'échantillon possède une surface spécifique de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, il faudra que la masse à analysée soit comprise entre 5 et 50 mg. Idéalement, la surface analysée devrait être autour de 16 m<sup>2</sup>.

### **3.3. Caractérisation électrochimique**

#### *3.3.1. Films composites*

Le terme « composite » réfère à la préparation d'une pâte modelée sous forme de film. Ce procédé est dit mécanique puisque les composants sont simplement mélangés de façon homogène sans qu'il y ait réaction chimique. Ce film sera par la suite pressé dans le repli d'un support conducteur afin d'obtenir une électrode fonctionnelle et être intégrée à la cellule électrochimique. La méthode usuelle de préparation d'électrode composite consiste en un mélange mécanique de poudre d'un matériau actif (MnO<sub>2</sub>), d'additif conducteur (carbone activé) et d'un polymère liant. Pour la présente étude, en vue d'atteindre les objectifs visés, le carbone, le polymère, le ratio et la masse active furent variés. Tout d'abord, les films composites furent préparés afin de contenir des masses de MnO<sub>2</sub> d'environ 5, 15, 30 et 45 mg pour tous les tests électrochimiques. Les supports de carbone de noir d'acétylène (Alfa Aesar, 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), de nanotubes de carbone (Aldrich, MWCNT) et de nanofibres de carbone (Showa Denko, Vapor Grown Carbon Fiber (VGCF), 13 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) furent séchés préalablement à 120°C, puis conservés sous vide à l'étuve (40°C). Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sous forme solide (Aldrich) et en suspension (en solution aqueuse à 60% en masse) ainsi que le Nafion® 117 (Fluka, 5%) ont joué le

rôle des polymères liants des films composites. Deux ratios ont été étudiés : 60 % p/p  $\text{MnO}_2$ / 30 % p/p carbone/ 10 % p/p liant et 75 % p/p  $\text{MnO}_2$ / 15 % p/p carbone/ 10 % p/p liant. Dans le cas des échantillons avec Nafion, le polymère seul ne permettait pas d'obtenir une pâte malléable. Un mélange de Nafion et de PTFE selon un ratio 3 :1 fut donc conservé pour l'ensemble des échantillons. Les poudres de matières actives sont mélangées pour être ensuite dispersées dans quelques millilitres d'éthanol absolu (Anachemia) et agitées pour obtenir une bonne homogénéisation de la suspension. Ce solvant possède la propriété de séparer plus facilement les fibres du PTFE en déstabilisant les liens du polymère. Par la suite, le tout a été homogénéisé avec une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte ferme et collante. Celle-ci a été étendue sur une plaque de verre à l'aide d'un cylindre de verre, puis des films de  $1 \text{ cm}^2$  de différentes épaisseurs ont été découpés à l'aide d'un scalpel. Les films ont finalement été séchés à  $80^\circ\text{C}$  sous air afin d'évaporer le solvant résiduel.

### 3.3.2. *Électrode de travail*

Un film préparé selon la méthode décrite précédemment est pressé dans le repli d'une grille d'acier inoxydable 340 (Alfa Aesar) à l'aide d'une presse hydraulique (Carver Laboratory Press) à une pression de 10 tonnes métriques durant 1-2 minutes. La masse du film fut évaluée par différence de masse entre le grillage seul et le grillage contenant le film pressé (3 lectures de masses). L'épaisseur du film fut évaluée pour les grillages après pressage du film avec une valeur témoin pour une grille pressée vide. Ensuite, l'électrode a été trempée dans l'électrolyte et maintenue sous vide pendant 30 minutes afin de permettre l'imprégnation de la solution dans tout le film composite. Suite à cette étape, l'électrode est fin prête pour la série de tests électrochimiques nécessaires à cette étude.

### 3.3.3. Conditions expérimentales

La figure 3.6 montre que la cellule électrochimique est constituée d'un récipient fermé avec un couvercle de plastique rigide dans lequel a été taillé les embouchures nécessaires à la mise en place et au maintien des électrodes. Le système à trois électrodes comprenait l'électrode composite (électrode de travail), un grillage de platine (Alfa Aesar) d'environ 1,5 cm x 2,5 cm relié à un fil de platine de 0,5 mm de diamètre (électrode auxiliaire) et une électrode Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BAS) saturée avec K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrode de référence). Toutes les mesures ont été effectuées dans une solution électrolyte de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Aldrich) saturée (0,65 M) avec dégazage de la solution par bullage d'azote 30 minutes avant l'expérience et un flux constant en surface durant l'ensemble de la prise de données.

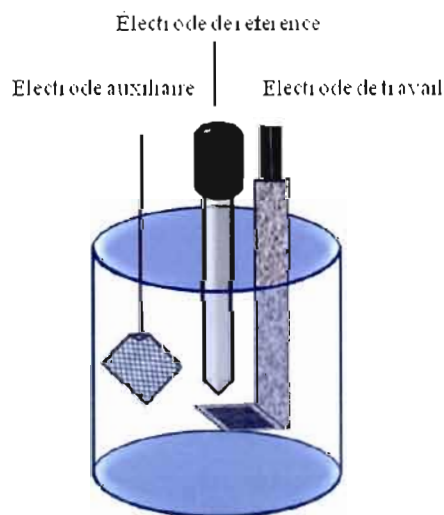


Figure 3.6 : Schéma de la cellule électrochimique expérimentale



### 3.3.4. Voltampérométrie cyclique

En électrochimie, la voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Celle-ci est basée sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante. Le potentiel de l'électrode de travail où doivent avoir lieu les réactions attendues peut être contrôlé par rapport à l'électrode de référence par un potentiostat. Cette dernière possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur qui relie l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. En général, le potentiel de cette dernière n'a d'ailleurs pas besoin d'être contrôlé. L'électrode traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée comme étant la cathode. La seconde, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est par conséquent l'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes. Pour une même réaction, la forme de la réponse dépend de plusieurs facteurs, dont le régime de transport par diffusion des espèces électroactives en solution. [65].

Les courbes obtenues (caractéristiques à la solution électrolytique) peuvent être utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des

espèces oxydables ou réductibles présentes. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, ainsi que sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés. La connaissance de l'évolution des voltampérogrammes lors d'une réaction permet d'en suivre le cours et ainsi de mettre au point, par exemple, des méthodes de détection ampérométriques ou potentiométriques. Les voltampérogrammes peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit électrochimique ou chimique. De même, les conditions dans lesquelles doit s'effectuer une coulométrie ou un dosage coulométrique peuvent se déterminer à l'aide du tracé des voltampérogrammes.

Ce type d'analyse permet également d'évaluer la charge mise en jeu lors d'une réaction. Le comportement électrochimique d'un matériau capacitif se traduit par un voltampérogramme de forme idéalement rectangulaire, duquel il est possible d'évaluer la valeur de la capacité spécifique de la matière active. À partir de la charge voltampérométrique ( $A.s.cm^{-2}$  ou  $C.cm^{-2}$ ) obtenue par l'intégration du voltampérogramme cyclique (Q), de la plage de potentiel utilisée ( $\Delta E$ ) et de la masse d'oxyde (g), la capacité spécifique (C) est évaluée avec :

$$Capacité\ spécifique\ (F \cdot g^{-1}) = \frac{\Delta Q(C)}{\Delta E(V) \times masse\ MnO_2(g)} \quad [3.6]$$

Le caractère pseudocapacitif de l'oxyde de manganèse lui confère son potentiel en tant que composé capacitif à travers un processus faradique. Tel que décrit précédemment, il existe à ce jour deux mécanismes qui tentent d'expliquer le mouvement des charges dans le film composite en contact avec l'électrolyte. D'abord, l'insertion des ions  $H^+$  et  $K^+$  est supposée dans le cas présent où l'électrolyte est le  $K_2SO_4$ . À noter que la vitesse et la mobilité des ions dépendent de leur nature et ceci influence le processus de charge/décharge [21]. Aussi, l'adsorption de ces cations à la surface avec le  $MnO_2$  est également une hypothèse. Des études antérieures effectuées au laboratoire ont confirmé que les ions de l'électrolyte participent majoritairement au processus de charge/décharge, mais ce, avec une contribution des protons [8]. Lors de la charge, observée sur un voltampérogramme cyclique comme étant le courant anodique, le manganèse passe d'un état d'oxydation III à un état d'oxydation VI. Ceci induit une compensation de charge par relarguage des ions positifs dans l'électrolyte. Le courant anodique découlant de ce processus s'observe donc sur le voltampérogramme. Le processus inverse produit un courant cathodique de même intensité lors du retour de l'oxyde à sa forme initiale, larguant ainsi la charge stockée.

Les conductivités électroniques et ioniques jouent un rôle prépondérant dans les performances électrochimiques des électrodes composites d'un supercondensateur électrochimique. L'oxyde de manganèse seul est limité par ces deux éléments. D'une part, sa faible conductivité électronique le rend très résistif. De plus, la forte densité limite généralement la conductivité ionique au sein du matériau. L'utilisation de carbones permet de former un réseau conducteur au sein de la matrice à une proportion optimale entre 20 et 30% m/m [47]. Leur structure influence également la conductivité et l'infiltration de l'électrolyte dans le film. C'est pourquoi trois carbones de structures variées seront utilisés. L'intérêt d'intégrer un polymère tel le Nafion est de limiter pour sa part le blocage ionique du matériau de base en

permettant aux ions de pénétrer au cœur du film composite à masses actives importantes ( $>2$  mg). En voltampérométrie cyclique, la réponse électrochimique d'un composé capacitif ou pseudocapacitif ( $\text{MnO}_2$ ) permet de déterminer si ses performances sont adéquates en vue d'une utilisation en supercondensateur électrochimique. Un voltampérogramme de forme rectangulaire informe l'expérimentateur de la réversibilité de la réaction et du caractère capacitif du composé. Dans le cas contraire, une distorsion aux limites de potentiel de balayage indique que des processus de polarisation parasitent le processus électrochimique.

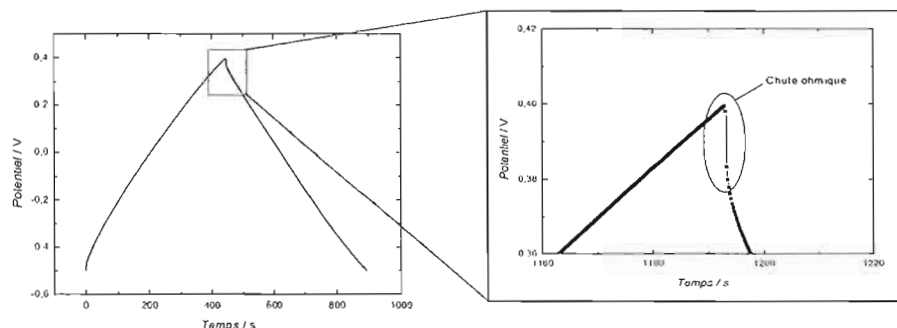
Les voltampérogrammes cycliques ont été essentiels dans la détermination de la capacité spécifique des diverses électrodes étudiées. Dans la cellule électrochimique présentée précédemment, des balayages entre  $-0,4$  et  $0,5$  V ont été effectués deux fois pour chaque vitesse de balayage ciblée entre  $2$  et  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  à température ambiante (électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,65\text{M}$ ). Ceci a été réalisé à l'aide d'un potentiostat Solartron 1470 couplé à une interface informatique muni du logiciel Corrware 2,6B (Scribner Associates).

### 3.3.5. Galvanostatique – Cycles de charge/décharge

Une mesure galvanostatique consiste à imposer un courant constant à une électrode et à suivre le potentiel de réponse au fil du temps. Plus le courant imposé est important, moins la matière contenue dans l'électrode participera à la réaction. En d'autres mots, les réactions électrochimiques se limiteront à la surface de l'électrode [66]. Pour effectuer un cyclage galvanostatique, il faut fixer deux valeurs limites (ou bornes) de potentiel entre lesquelles l'électrode va osciller un nombre défini de cycles. Le montage utilisé dans le cadre de ce projet possède trois électrodes, ce qui permet d'obtenir indépendamment la réponse en tension de chacune des électrodes par rapport à l'électrode de référence. C'est ainsi que les cycles de charge-décharge de l'électrode étudiée sont obtenus. L'utilité majeure de ce type d'analyses est le cyclage à long terme (1000 cycles et plus), qui permet de vérifier la stabilité électrochimique. À partir de celui-ci, il est également possible de déterminer la stabilité de l'électrode composite à moyen et long-terme. Aussi, la capacité spécifique est calculée à partir d'un cycle de décharge dans la zone stable à partir de cette équation :

$$\text{Capacité spécifique ( F } \cdot \text{ g}^{-1} ) = \frac{I_{\text{appliqué}} ( \text{ A } )}{\text{Pente décharge ( V } \cdot \text{ s}^{-1} ) \times \text{masse active ( g )}} \quad [3.7]$$

La chute de potentiel, ou chute ohmique, caractéristique de la résistance interne du système observée lors du basculement entre la fin de charge (courant positif) et le début de décharge (courant négatif). Cette résistance est celle présente entre les électrodes, laquelle se comporte comme une résistance idéale dans des conditions variées. La zone entre la charge et la décharge est représentée à la figure 3.7. Cette valeur de résistance est déterminée en calculant l'écart de potentiel entre le dernier point de charge et le premier de décharge.



**Figure 3.7 :** Exemple de cycle de charge-décharge

La valeur de la chute ohmique dépend aussi de la géométrie de la cellule, du solvant utilisé, de l'électrolyte et des résistances des collecteurs de courant. Cependant, la résistance de la solution est largement supérieure à ces dernières. Or, la chute ohmique peut représenter une part non négligeable de la dépense énergétique de la cellule si le solvant utilisé a une conductivité faible. Sa contribution au potentiel mesuré peut être minimisée par la conception adéquate de la cellule et de l'instrument associé. Lors de la conception de cellule électrochimique, l'électrode de travail et celle de référence sont rapprochées au maximum afin de réduire cette chute ohmique.

Les courbes de charge-décharge ont été effectuées avec la cellule électrochimique présentée précédemment. Des courants de 1, 5, 10, 20 et 30 mA ont été appliqués sur une plage de potentiel limitée entre -0,4 et 0,5 V à raison de 6 cycles pour chaque courant imposés à température ambiante (électrolyte  $K_2SO_4$  0,65M). Ceci a été réalisé à l'aide d'un potentiostat Solartron 1470 couplé à une interface informatique muni du logiciel Corrware 2,6B (Scribner Associates).

### 3.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique de plus en plus utilisée en électrochimie. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Lors des mesures, l'appareil effectue un balayage sur une gamme ou spectre de fréquences, de là sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation du système électrode/électrolyte par un circuit électrique dit circuit équivalent. Les valeurs de résistances et de capacités qui peuvent être calculées permettent de déterminer les caractéristiques électriques ou cinétiques d'un système électrochimique. Les mesures d'impédance fournissent une partie réelle ( $Z'$ ) et une autre imaginaire ( $Z''$ ) ; la résistance est une grandeur réelle, tandis que la capacité est une grandeur imaginaire.

$$Z(\omega) = \sum R + j \sum X_c = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad [3.8]$$

L'évolution en fonction de la fréquence du champ ou courant électrique appliqué permet de remonter à des grandeurs caractéristiques du circuit étudié. Une résistance  $R$  n'introduit aucun déphasage entre la tension et le courant. L'impédance complexe  $Z'(\omega)$  correspondant est donc égale uniquement à la composante réelle  $R$ :

$$Z'(\omega) = R \quad [3.9]$$

La capacité  $C$  répond systématiquement avec un déphasage de  $90^\circ$  entre le champ et le courant. Elle n'est donc caractérisée que par une composante purement imaginaire ( $Z''(\omega)$ ) :

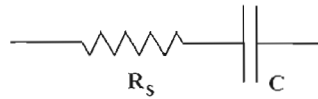
$$Z''(\omega) = \frac{1}{j\omega C(\omega)} \quad [3.10]$$

En suivant les lois simples de l'électricité, il suffit ensuite de combiner ces impédances en sachant qu'elles s'additionnent quand elles sont montées en série alors que ce sont leur valeur inverse qui s'additionnent en parallèle :

$$\text{Circuit en série} = Z_{\text{serie}}(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \quad [3.11]$$

$$\text{Circuit en parallèle} = Z_{\text{para}}(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R^{-1} + j\omega C \quad [3.12]$$

Une électrode capacitive (non faradique) plongée dans un électrolyte se distingue par son importante capacité de double couche, et présente également une résistance (voir figure 3.9). Tout d'abord, une résistance série  $R_s$  dont les origines sont multiples et cumulatives (résistance électrique des électrodes, résistance à l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant, résistance de l'électrolyte).

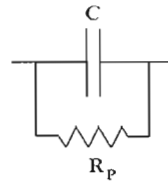


**Figure 3.9** : Résistance série  $R_s$  et capacité d'une électrode

En outre, tout système de stockage d'énergie tend à l'autodécharge en circuit ouvert au fil du temps à travers une résistance équivalente parallèle (résistance de fuite). L'autodécharge est la conséquence de phénomènes parasites d'origine

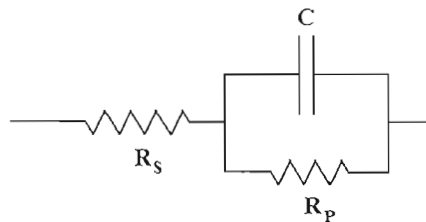


faradique (fonctions en surface) ou de phénomènes dus à l'agitation thermique à la surface des électrodes. Ce type de processus est modélisé par une résistance parallèle  $R_p$  comme illustré par la figure 3.10 ci-dessous.



**Figure 3.10** : Résistance parallèle d'une électrode

À noter qu'une résistance parallèle la plus grande possible (plusieurs milliers d'Ohms) permettra de réduire l'autodécharge à une valeur acceptable. Le système électrode/électrolyte peut donc être modélisé par le circuit électrique suivant prenant en compte les résistances série  $R_s$  et parallèle  $R_p$  (figure 3.11).



**Figure 3.11** : Schéma électrique équivalent d'une électrode

À des basses fréquences, la capacité du supercondensateur peut être calculée à l'aide de l'expression :

$$C = \frac{-1}{2\pi \cdot F \cdot Z_C} \quad [3.14]$$

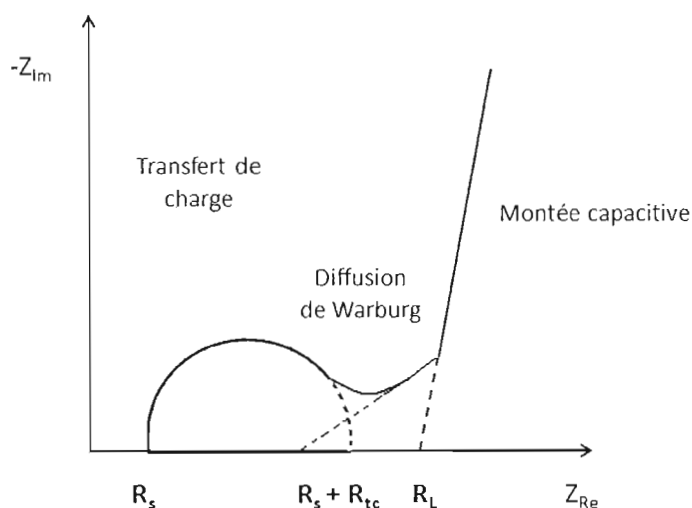
L'effet de l'inductance de fuite  $F$  est négligeable, ainsi la réactance est principalement due à la capacité qui a une valeur maximale, et le comportement du

supercondensateur est proche de celui d'une capacité électrostatique. Dans de telles conditions, les ions ont le temps de s'insérer en profondeur dans les pores et la surface maximale des électrodes est utilisée pour contribuer à la capacité de la double couche. La résistance distribuée est également maximale. Dans le cas d'un composé pseudocapacitif comme le  $\text{MnO}_2$ , la zone à haute fréquence permet de déterminer la résistance de transfert de charge, et donc d'évaluer la cinétique de la réaction redox du matériau étudié. Du côté du carbone, la boucle de transfert de charge est généralement négligeable étant donné qu'aucun transfert de charge n'est censé avoir lieu (purement capacitif). Par contre, il y a souvent la présence d'une boucle à haute fréquence reliée à la pseudocapacité, provenant des réactions faradiques d'oxydes en surface des carbones. Les électrodes composites se comportent alors selon une superposition de ces deux contributions à hautes fréquences. Les fréquences intermédiaires forment une droite à  $45^\circ$  définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau. Enfin, aux basses fréquences, il y a saturation de la double couche et charge de la couche diffuse. Lorsque le comportement capacitif domine l'impédance d'un système, une montée capacitive est observée (comportement purement capacitif = droite verticale). Celle-ci permet de calculer la capacité à basse fréquence des matériaux. La spectroscopie d'impédance permettra de mettre en lumière le comportement des divers films composites étudiés selon la masse active et leur composition.

Le diagramme de Nyquist ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) d'un système est une représentation de la réponse harmonique du système dans un repère orthonormé. La partie imaginaire est représentée en ordonnée, et la partie réelle en abscisse. En électrochimie, la convention considère comme positif le vecteur imaginaire. De ce fait, les réactances capacitives sont portées positivement en ordonnées, contrairement à la convention utilisée en électrotechnique. Rappelons qu'un processus électrochimique fait intervenir deux grands phénomènes :

- ✓ la réaction électrochimique (transfert de charges) qui se produit à la surface de l'électrode, résultat du transfert de charge électrique à travers l'interface électrode/électrolyte ;
- ✓ le transport de la matière (transfert de masse) participant à cette réaction, soit vers l'interface lorsqu'il s'agit d'espèces chimiques consommées par la réaction, soit à partir de l'interface dans le cas d'espèces produites par la réaction.

De toute évidence, des changements notables de l'état de surface peuvent intervenir lorsqu'un tel processus survient. Étant donné que les divers processus électrochimiques élémentaires évoluent à des vitesses qui peuvent être très différentes, l'analyse fréquentielle se révèle un outil précieux pour dissocier le transport de matière et les réactions à l'interface. À haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques de transfert de charges. Celle-ci permet de calculer la cinétique réactionnelle. La résistance en série de la solution englobe la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant/matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est généralement négligeable. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte vers l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle  $45^\circ$ , dite droite de Warburg. À basse fréquence, une droite presque verticale est observée dans le cas des systèmes capacitifs (montée capacitive) tel qu'illustré à la figure 3.12. La capacité de double couche ainsi évaluée donne des informations sur les phénomènes d'adsorption et de désorption, la rugosité de surface ou la présence d'un film en surface.



**Figure 3.12 :** Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif ou pseudocapacitif

Dans la figure 3.12,  $R_s$  correspond à la résistance de la solution et  $R_{tc}$ , à la résistance de transfert de charge. À partir de la remontée capacitive, il est possible d'évaluer la résistance  $R_L$  à basse fréquence par l'extrapolation de celle-ci à l'axe des abscisses. Cette valeur de résistance correspond à la combinaison de la résistance de la solution, de la polarisation du système (transfert de charges) et celle de Warburg. Idéalement, un système capacitif efficace possédera une valeur de  $R_L$  faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée. Une conductivité de film élevée diminuera ainsi la valeur de la résistance. Aussi, la distribution de la taille des pores est un facteur important influant sur cette résistance : plus les pores seront petits, plus la résistance  $R_L$  sera grande.

Une autre représentation des données d'impédance permet de tracer les diagrammes de Bode. Ils définissent les impédances imaginaire ( $Z''$ ) et réelle ( $Z'$ ) en

fonction de la fréquence. Il est également possible de travailler avec les valeurs de capacités calculées à partir des données expérimentales. À partir de l'équation 3.8,  $C(\omega)$  devient [66] :

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega[jZ'(\omega) - Z''(\omega)]} = \frac{-[Z''(\omega) + jZ'(\omega)]}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad [3.15]$$

Si on considère que :

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad [3.16]$$

On conclut alors que :

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{et} \quad C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad [3.17]$$

La valeur de la capacité réelle de la cellule, nommée ici capacité maximale ( $C'_{\max}$ ), pouvant être stockée dans l'électrode est obtenue en traçant la partie réelle de la capacité  $C'$  en fonction de la fréquence. Alors que la zone de hautes fréquences définit le comportement ohmique de l'électrode ( $C' \approx 0$ ), la section de basses fréquences correspond au comportement purement capacitif ( $C' = \max$ ). Le tracé de  $C''$  en fonction de la fréquence permet quant à lui d'obtenir de l'information sur la constante de temps  $\tau_0$  de relaxation diélectrique de la cellule. À une fréquence nulle ( $f_0$ ) est associé l'angle de phase à  $45^\circ$ , donc cette fréquence définit la frontière du matériau : si la fréquence est supérieure à  $f_0$ , le matériau se comporte comme une résistance, alors que si elle est inférieure à  $f_0$ , le matériau se comporte comme un condensateur. Si le matériau est déchargé en des temps inférieurs à  $\tau_0$ , la puissance fournie par celui-ci est principalement dissipée en chaleur, car le matériau se comporte comme une résistance. Les conditions idéales pour supercondensateur est

d'avoir une valeur  $C'_{\max}$  élevée et un temps de décharge  $\tau_0$  petit pour obtenir des densités de puissance élevées [67].

Un multipotentiostat de marque Solartron 1470 couplé à un analyseur de fréquence Solartron 1255B et à un ordinateur utilisant le logiciel Zplot (Scribner) a été utilisé pour effectuer toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le balayage de fréquences se faisait entre 100 kHz à 10 mHz. Le potentiel DC était fixé à 0 V et le potentiel lu était mesuré par rapport à l'électrode de référence. L'amplitude du signal était de 10 mV par rapport au potentiel fixe. La solution électrolytique était saturée en  $K_2SO_4$  (0,65M) pour toutes les analyses.

## Chapitre IV

### 4. Étude physico-chimique des mélanges composites

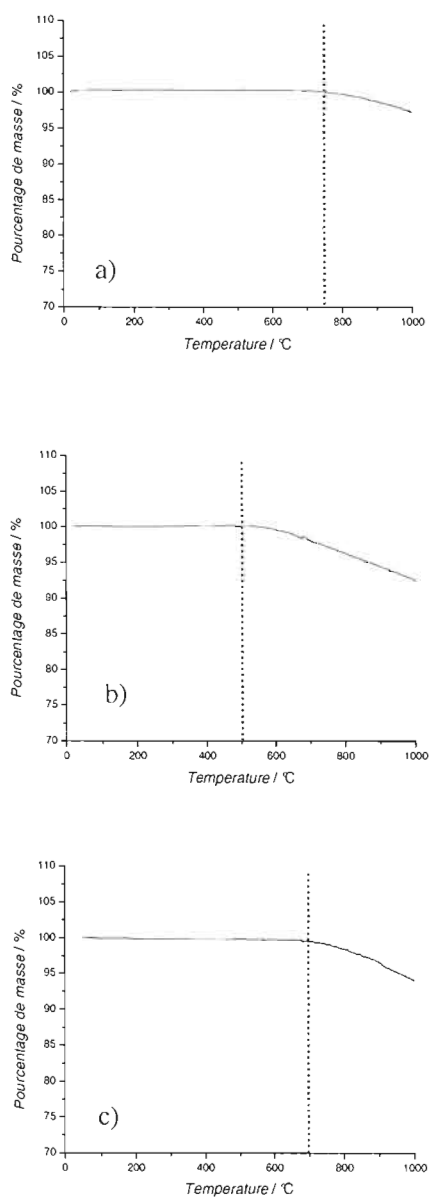
#### 4.1. Résumé

L'étude physico-chimique des mélanges composites s'est effectuée par analyse thermogravimétrique et adsorption gazeuse. La première méthode a permis d'étudier le comportement des carbones utilisés (noir d'acétylène (AB), nanotubes (CNT) et nanofibres (VGCF) de carbone) dans les mélanges selon leur fonctionnalisation de surface et leur température de dégradation. Ceci a permis d'évaluer la quantité d'impuretés dans les CNT commerciaux et de confirmer la présence de fonctions en surface des carbones. De plus, les isothermes d'adsorption de l'azote effectués pour la première fois sur ce genre de mélanges a permis de mieux comprendre la contribution de chacun des composants sur la texture poreuse ainsi que de déterminer les surfaces spécifiques avant et après le mélanges de ceux-ci. Sous forme combinée, l'analyse a permis de déterminer l'impact de l'utilisation du Nafion au lieu du PTFE, ainsi que la contribution de chacun des éléments à la distribution de la taille des pores de chacun des échantillons.

#### 4.2. Analyses thermogravimétriques

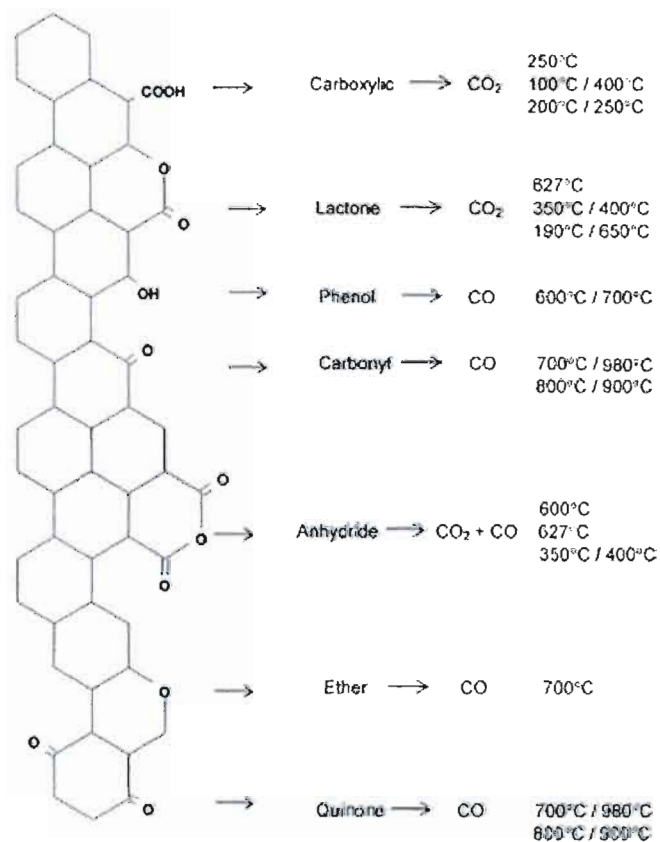
Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées selon les conditions d'analyses décrites dans le *Chapitre III*. Les trois carbones étudiés (noir d'acétylène (AB), les nanotubes de carbone (CNT) et les fibres de carbone (VGCF)) ont été chauffés sous azote et sous oxygène. Les courbes thermogravimétriques des analyses sous azote présentées à la figure 4.1 montrent que le pourcentage de perte de masse à 1000 °C est d'environ 5% pour le noir d'acétylène, 9% pour les nanotubes de carbone et 8% pour les nanofibres. Étant donné une valeur de surface spécifique différente pour chacun des composants, on s'attend à ce qu'une proportion plus importante de fonctions oxygénées entraîne une perte de masse plus importante pour une surface spécifique élevée. Cette corrélation sera étudiée dans la section suivante suite à l'analyse des isothermes d'adsorptions respectifs. Cependant, les courbes ne permettent pas de déceler de pertes de masse importantes lors du chauffage permettant l'identification de groupements fonctionnels en surface. On dénote simplement l'amorce de diminution de la masse à des températures au dessus de 600°C. L'amorce de cette perte de masse s'observe à différentes température : ~ 750 °C pour AB, ~ 500 °C pour CNT, et ~700 °C pour les VGCF. Celles-ci sont associées principalement à la perte des fonctions, entres autres oxygénées, présentes en surface des carbones. Toutefois, une vitesse de chauffage plus lente aurait pu fournir plus d'informations en permettant un profil plus précis de la décomposition des composés.





**Figure 4.1 :** Courbe thermogravimétrique sous azote : a) du noir d'acétylène, b) des nanotubes et c) des nanofibres de carbone

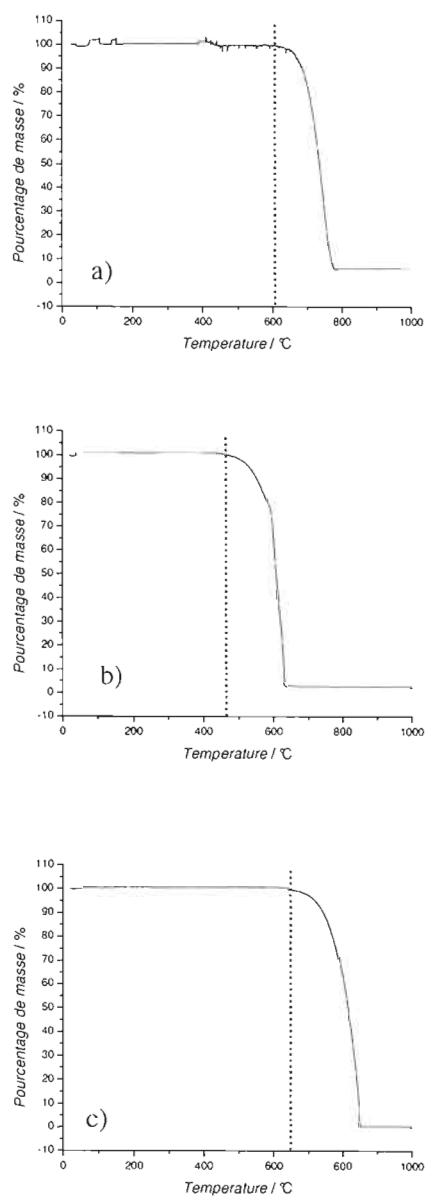
À la surface d'un carbone, une multitude de fonctions oxygénées sont présentes en plus ou moins grande quantité. Lorsque la température augmente, la décomposition du carbone engendre la perte préférentielle de fonctions à des températures fixes. Par contre, lorsque les fonctions sont en faibles quantités à la surface du matériau, l'observation et l'identification sont difficiles. La figure 4.2 dresse la liste des principaux produits de décomposition thermique et des températures correspondantes des groupements fonctionnels les plus courants à la surface du carbone se transformant en monoxyde ou dioxyde de carbone.



**Figure 4.2 :** Produits de décomposition thermique et températures correspondantes des groupements fonctionnels en surface du carbone [68]

Malgré la diminution continue (aucun palier) de la masse, il est possible de relier ces valeurs de la littérature à celles obtenues pour les amorces de perte de masse de carbones étudiés. De façon approximative, on observe que les nanotubes de carbone ont une plus grande variété de fonctions oxygénés que leurs homologues puisque la température d'amorce de perte de masse est située à 500 °C. Il est donc possible que les nanotubes de carbone possèdent les fonctions lactones, phénols et anhydrides comme fonctions de surface en plus de celles carbonyles, éthers et quinone qui peuvent se retrouver sur tous les carbones (> 700 °C). Pour toutes les courbes obtenues, la masse demeure stable entre 100 et 400 °C. Étant donné que cet intervalle de température est associé à la perte des fonctions carboxyliques, leur présence est peu probable à la surface des carbones.

Dans un deuxième temps, les analyses sous oxygène permettent d'obtenir de l'information sur la stabilité des structures de carbone en fonction de la température entraînant la combustion complète du substrat. Les résultats obtenus pour les carbones analysés sous oxygène sont présentés à la figure 4.3. Aucune baisse majeure de masse n'est observée à faible température dans les courbes thermogravimétriques présentées ci-dessous. Généralement, la principale cause de perte de masse à des températures entre 100 et 200 °C est celle de l'eau en surface et celle structurale insérée dans le solide analysée. Dans le cas présent, tous les carbones ont été conservés à 40°C sous vide avant les analyses, limitant ainsi la présence d'eau en surface. Pour ce qui est de l'eau structurale, les carbones n'en contiennent pas. Seules les pertes de fonctions oxygénées et la dégradation des carbones sont observées et les températures d'amorce diffèrent pour chaque échantillon.



**Figure 4.3 :** Courbe thermogravimétrique sous oxygène : a) du noir d'acétylène, b) des nanotubes et c) des nanofibres

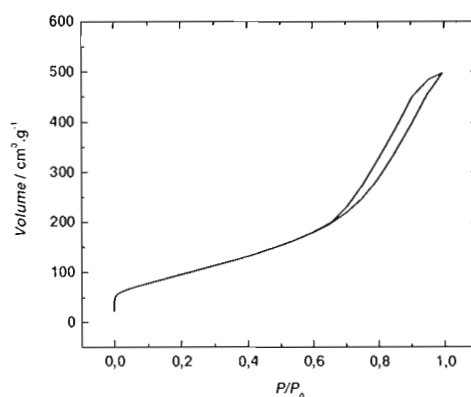
Les fonctions oxygénées en surface sont les premières à se dissocier de la structure solide carbonée, s'ensuit l'effondrement et la dégradation de celle-ci. Dans le cas du noir d'acétylène, la dégradation s'opère à partir de  $\sim 600$  °C et se poursuit jusqu'à  $\sim 800$  °C avant que le carbone ne soit dégradé. À noter un pourcentage minime qui n'est pas décomposé à  $1000^{\circ}\text{C}$  due à la présence d'impuretés du produit commercial. On obtient des résultats similaires pour les nanofibres de carbone, voyant leur combustion s'effectuer entre  $\sim 650$  et  $850$  °C. La dégradation des carbones s'effectue habituellement à des températures élevées, soit au dessus des  $600$  °C. Ceci est observé pour les deux premiers carbones cités : leurs valeurs et intervalles de dégradation similaires suppose une structure qui nécessite environ la même énergie de combustion. Pour leur part, les nanotubes de carbone se dégradent normalement à partir de  $2800$  °C sous vide et  $750$  °C sous air [69]. Cependant, cette dégradation s'observe à des températures nettement inférieures sous oxygène et sur une plage de température plus restreinte que les autres carbone, soit entre  $\sim 475$  et  $625$  °C. Les nanotubes de carbone contiennent des traces de métaux et d'oxydes métalliques, résidus de synthèse commerciale. Le fabricant des nanotubes de carbone utilisés assure un contenu de carbone  $> 90\%$  pour le produit, ce qui laisse un intervalle de possibles impuretés important. Ces résidus ont été observés expérimentalement : un dépôt rougeâtre est demeuré dans la coupole de platine après l'analyse thermogravimétrique. Selon l'analyse thermogravimétrique, l'échantillon contiendrait  $2\%$  de résidus suite à une perte de  $98\%$  de la masse initiale. Celui-ci est composé essentiellement d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formé par chauffage en présence d'oxygène. Il est possible que ces impuretés métalliques catalysent la dégradation en diminuant l'énergie nécessaire à la combustion des carbones. En effet, certains laboratoires utilisent une technique de purification des nanotubes de ces impuretés métalliques qui a l'avantage d'ouvrir également les extrémités de ceux-ci. On permet alors une plus grande accessibilité de la structure de carbone pour l'utilisation électrochimique [48].

### 4.3. Surface spécifique (BET)

L'isotherme d'adsorption permet d'obtenir plusieurs informations, entre autres, la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ), la distribution de la taille des pores selon leur taille (micropores, mésopores, macropores), la surface spécifique cumulative selon la taille des pores et le volume poreux. Le projet actuel vise l'étude de l'impact du mélange de composés sur ces propriétés par rapport aux composants seuls. Par la suite, la mise en parallèle de cette étude avec les résultats électrochimiques (*Chapitre V*) permettront d'observer les possibles corrélations avec les films composites. Une étude des composants seuls, soit l'oxyde de manganèse et les carbones, sera détaillée pour ensuite enchaîner avec la mise en évidence de l'effet qu'entraîne le mélange de ceux-ci.

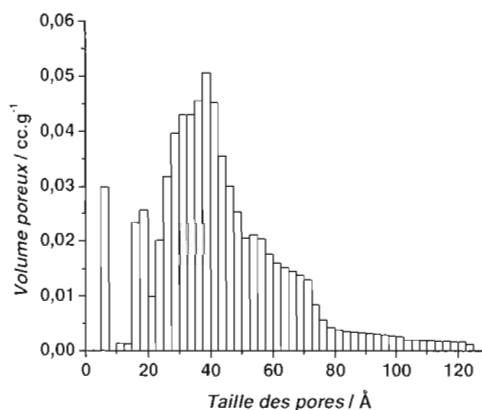
#### 4.3.1. L'oxyde de manganèse

L'isotherme d'adsorption de l'oxyde est représentée à la figure 4.4. Une surface spécifique de  $320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est près de la valeur répertoriée pour cette synthèse de  $303 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et offre une surface active promettant une bonne performance électrochimique [21]. Les performances électrochimiques du  $\text{MnO}_2$  reposent majoritairement sur sa surface spécifique, la taille et la forme de ses pores, sa cristallinité et sa nanostructure [40, 42].



**Figure 4.4 :** Isotherme d'adsorption de l'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse offre une isotherme d'adsorption de l'azote associé à un type IV selon le classement de l'IUPAC (*Chapitre III*) [70]. Celui-ci est typique d'un solide mésoporeux du à la présence d'une hystérèse à hautes pressions et est observée dans le cas des surface énergétiquement homogènes [57]. Puisque la position de l'inflexion est reliée à la taille de pores de petites tailles, l'augmentation brusque de volume à partir de  $0,7 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  suggère la présence de ceux-ci. De plus, l'hystérèse de type entre H1 et H3 observée expérimentalement est associée au phénomène de condensation capillaire et souligne une homogénéité des proportions de différentes tailles de pores du substrat majoritairement composées de mésopores. L'histogramme de la distribution de la taille des pores illustré à la figure 4.5 confirme les observations tirées de l'isotherme d'adsorption.



**Figure 4.5 :** Distribution de la taille des pores de l'oxyde de manganèse

Cette distribution permet de conclure que la synthèse de  $\text{MnO}_2$  telle que décrite dans le *Chapitre III* permet d'obtenir un oxyde possédant une distribution des pores plutôt homogène majoritairement située dans la zone mésoporeuse entre 20 et 70 Å. Cette valeur sera comparée aux valeurs obtenues dans le cas des mélanges composites afin de vérifier l'effet de l'ajout de carbone et de polymère sur ces valeurs. Une analyse des pores plus petits que 5 Å aurait demandé une analyse plus précise à l'aide d'une méthode plus complexe afin d'avoir des résultats reproductibles pouvant être analysés.

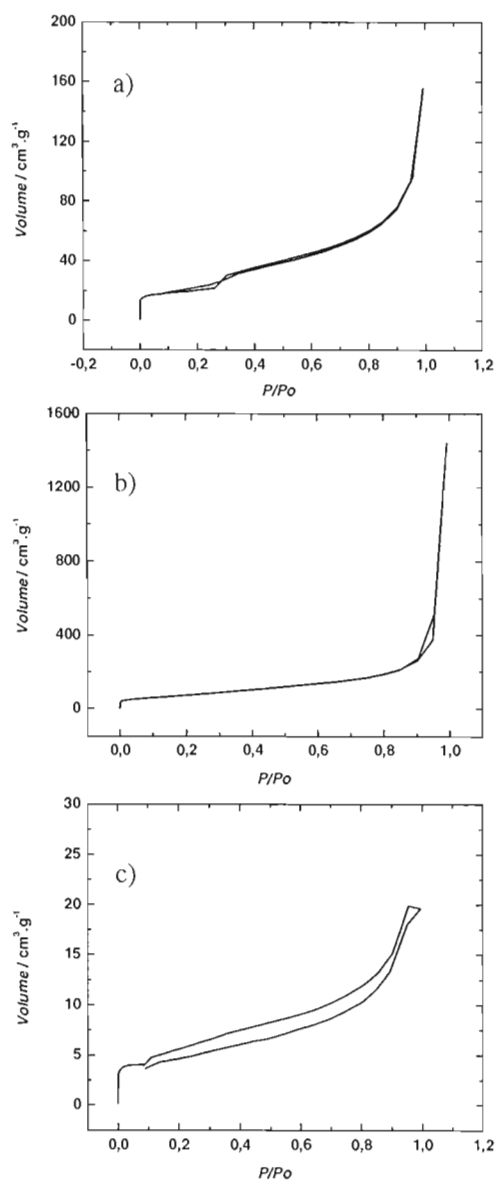
#### 4.3.2. Les carbones

L'isotherme d'adsorption de chaque carbone est représentée à la figure 4.6. La surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) du noir d'acétylène de  $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  confirme la valeur attendue de  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Pour ce qui est des nanotubes de carbone, une valeur de  $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a été obtenue. La surface spécifique des nanotubes de carbone préparés commercialement se situe normalement autour de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ou moins étant donné les imperfections



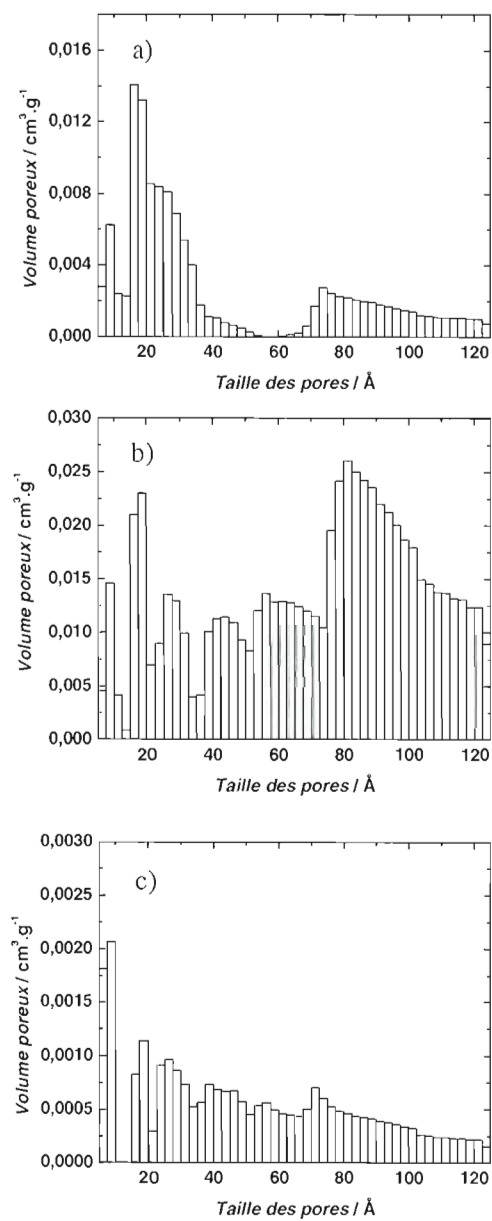
(nanotube bouchés) et bris en surface causé par la production de masse [71]. Une synthèse en laboratoire (plus complexe et dispendieuse) exempte d'impuretés métalliques offre par contre des surfaces spécifiques nettement supérieures ( $425 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) [71]. La valeur de surface spécifique obtenue expérimentalement est plus élevée qu'attendue probablement due à une faible quantité d'impuretés telle qu'obtenue en analyse thermogravimétrique (2% d'impuretés). Enfin, les nanofibres de carbone offrent une valeur expérimentale de surface spécifique de  $21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  qui est légèrement supérieure à la valeur de référence du fabricant, soit  $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Pour des surfaces très petites, l'appareil est à la limite de détection de gaz adsorbé dans le cas d'analyses avec azote, car la masse nécessaire pour permettre une bonne lecture est trop grande pour la cellule. Une masse d'analyse plus petite réduit donc la surface analysée près des limites minimum d'analyse ( $\sim 4\text{-}6 \text{ m}^2$ ). Ceci rend les analyses plus difficiles et moins précises. Dans ce cas, il aurait été préférable d'effectuer les mesures d'adsorption gazeuse avec le krypton qui permet de mieux évaluer les faibles surfaces spécifiques [72]. Ceci dit, on considère tout de même que la valeur obtenue pour les nanofibres de carbone est en accord avec celle attendue.

Ces valeurs de surfaces spécifiques peuvent être reliées aux températures de dégradation des carbones obtenues pour les analyses thermogravimétriques discutées précédemment. En effet, une surface spécifique plus élevée comme celle des CNT est suggère la présence de fonctions oxygénées en plus grand nombre ou plus variées à la surface qui accroît la complexité de la structure poreuse du matériau. Cette hypothèse est vérifiée par les courbes thermogravimétriques qui montrent des températures d'amorce de dégradation plus faibles pour des surfaces spécifiques croissantes.



**Figure 4.6 :** Isotherme d'adsorption des échantillons de carbone : a) noir d'acétylène, b) nanotubes de carbone, c) nanofibres de carbone

Les isothermes d'adsorption des carbones présentent tous une augmentation progressive de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Ces courbes ont toutes la forme caractéristique du type II selon le classement IUPAC. Celui-ci est caractéristique des solides adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement (adsorption multimoléculaire). De plus, dans le cas des nanotubes de carbone, on remarque une montée drastique à haute pression relative qui serait probablement causée par une grande quantité de grands mésopores à la surface et dans les interstices des feuillets des tubes. Selon la littérature, l'isotherme d'adsorption des nanotubes de carbone peut être de type II comportant une hystérésis H1 [71]. Expérimentalement, on observe une isotherme possédant une boucle d'hystérésis très peu prononcée. Caractérisé par une forte croissance de multicouches durant l'adsorption aux pressions élevées, l'isotherme de type II ne comporte généralement pas d'hystérésis. Enfin, les valeurs de volumes sont très faibles pour les nanofibres de carbone due à leur faible surface spécifique. La branche de désorption de leur isotherme revient sous celle de l'adsorption, possiblement relié à la limite de détection de la méthode et la difficulté de lecture causées par cette faible surface spécifique qui entraîne un résultat légèrement déviant.

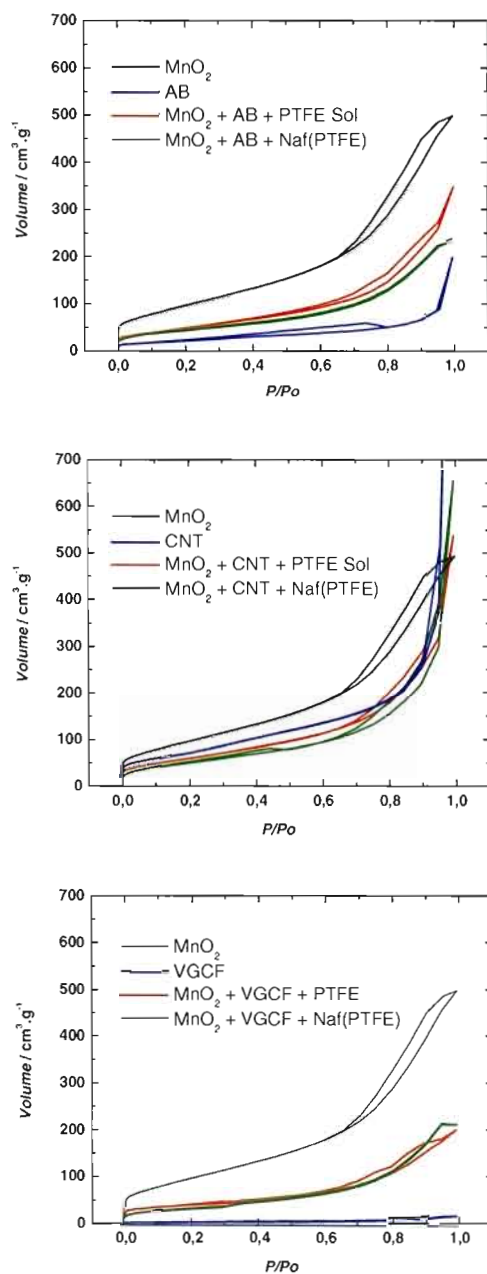


**Figure 4.7 :** Distribution de la taille des pores des échantillons de carbone seuls a) noir d'acétylène, b) nanotubes de carbone, c) nanofibres de carbone

La figure 4.7 montre en premier lieu que le noir d'acétylène voit son profil de distribution de la taille des pores répartie de façon hétérogène. En effet, une majorité de pores sont de taille entre 20 et 40 Å, et le reste des pores se partagent de faibles proportions dans la zone des micropores ou des mésopores plus grands. Ensuite, la distribution de la taille des pores des nanotubes de carbone met en évidence un profil mésoporeux plutôt homogène. On constate aisément que le volume poreux est réparti de façon plutôt égale selon toutes les tailles de pores étudiés. Également, il est à noter que seul ce carbone possède autant de mésopores de tailles supérieures à 50 Å. Ceci confirme l'hypothèse émise lors de l'analyse des isothermes d'adsorption qui est bien de type II malgré sa grande surface spécifique. Enfin, les nanofibres de carbone, bien qu'avec de faibles valeurs de volumes et plusieurs réplicats, affichent une distribution plutôt variée et possède des pores de tailles variées pour une surface spécifique très faible (21 m<sup>2</sup>/g). Ces profils permettront de voir si une abondance sur un certain intervalle de taille de pores favorise les performances électrochimiques. La prochaine section concerne l'étude des éléments combinés afin d'observer les changements des profils de distribution de la taille des pores et des surfaces spécifiques engendrés par leur mélange.

#### 4.3.3. Les mélanges composites

Les mélanges ont été effectués selon un ratio de 60% m/m de  $\text{MnO}_2$ , 30% m/m d'additif conducteur et de 10 % m/m de polymère liant. L'isotherme d'adsorption des poudres obtenues, les surfaces spécifiques et la distribution de la taille des pores corréleront avec les résultats obtenus dans les sections précédentes. Tout d'abord, la figure 4.8 résume les diverses isothermes obtenues pour les poudres combinées selon le carbone utilisé, et ce, toujours comparé aux composants seuls. Pour les mélanges avec noir d'acétylène, la surface spécifique avec PTFE est de  $190 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et celle avec Nafion :PTFE est plus faible avec une valeur de  $175 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Du côté des nanotubes de carbone, une valeur de  $230 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est obtenue avec PTFE contre une également plus faible de  $196 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  avec la Nafion :PTFE. Enfin, les poudres de VGCF avec PTFE et Nafion :PTFE possèdent respectivement une surface spécifique de 135 et  $122 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces résultats semblent indiquer que l'ajout de Nafion réduit davantage la surface spécifique totale en s'infiltrant davantage dans les pores des matériaux.



**Figure 4.8 :** Isothermes d'adsorption des divers échantillons composites comparés avec les produits purs

Les isothermes d'adsorption expérimentaux montrent un profil à mi-chemin entre celui de l'oxyde de manganèse et celui des carbones respectifs présentés dans les sections précédentes. Les courbes des mélanges possèdent une zone caractéristique de la présence de micropores ( $P/P_0 < 0,5$ ). Entre 0,05 et 0,6  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , une augmentation graduelle du volume d'azote adsorbé est observée. Cette zone correspond à une adsorption en surface externe du composé, remplissant les interstices entre les nano-objets et les unités mésoporeuses dans nanotubes ouverts et du  $\text{MnO}_2$ . On remarque également que l'hystérésis est moins prononcé, voir même absent pour les nanofibres de carbone, pour les mélanges contenant le Nafion. Ceci indique clairement que l'expression des mésopores est affectée par ce polymère tel qu'introduit précédemment avec les valeurs de surfaces spécifiques. Le tracé de l'adsorption et de la désorption à partir de  $P/P_0 = 0,6$  divergent pour former une hystérésis pour les mélanges contenant uniquement le PTFE. Celle-ci est causée par la condensation capillaire dans les mésopores des structures misent en présence. Pourtant, dans le cas des nanotubes, celle-ci est préservée même en présence de Nafion, indiquant que le polymère n'affecte pas également les surfaces selon des composants mis en présence.



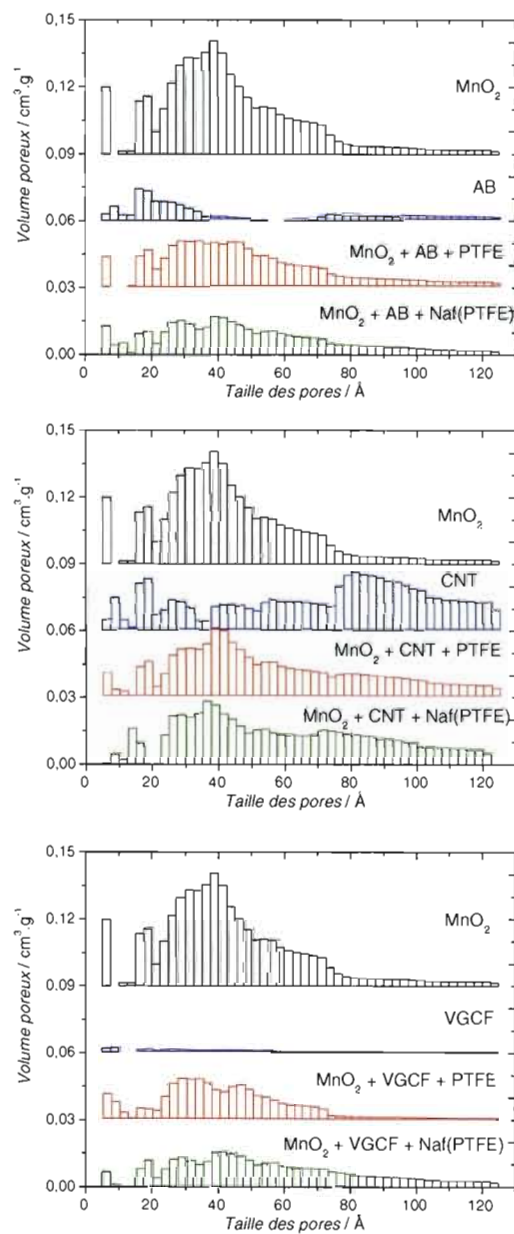
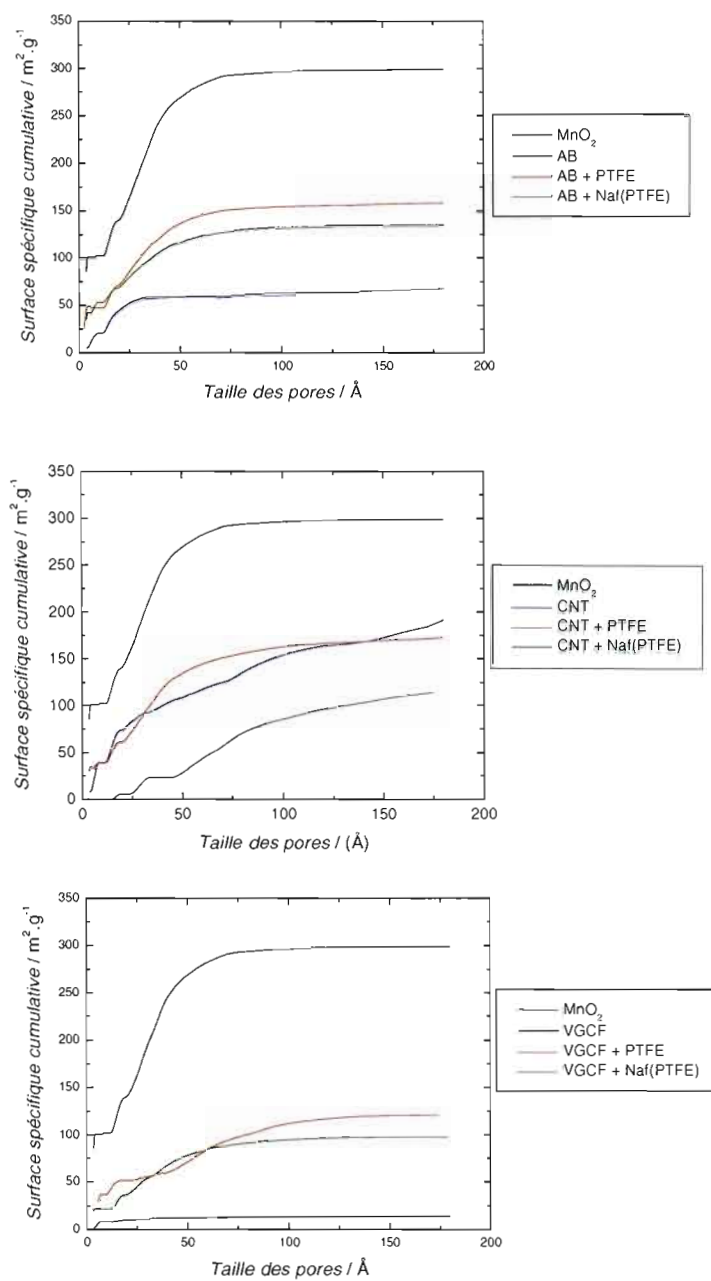


Figure 4.9 : Distribution de la taille des pores des divers échantillons composites

Le diagramme de distribution de la taille des pores permet de mieux voir où se situe la dominance poreuse de chacun des composés. La figure 4.9 montre cette distribution pour les composés séparés et les mélanges composites. De façon générale, les profils concordent avec ceux de l'oxyde de manganèse et des carbones selon les proportions utilisées. Par contre, on remarque que dans le cas des mélanges avec Nafion, le volume poreux est diminué sur toute la gamme de taille de pores par rapport à celle avec PTFE, surtout dans la zone des petits pores. Ce polymère liquide s'infiltrerait probablement plus aisément dans ces pores. Cet effet est moindre pour les échantillons avec nanotubes de carbone. Leur faible densité microporeuse et mésoporeuse en surface fait place à une plus grande proportion de grands mésopores entre 50 et 120 Å, qui semblent moins touchés par le Nafion. Ceci semble favorable : la combinaison de l'oxyde qui possède une large proportion de petits mésopores et des CNT permet une distribution plus homogène de la taille des pores. Pour les mélanges avec CNT, cette homogénéité devrait être favorable en électrochimie. Ce volet sera abordé ultérieurement dans le *Chapitre V*. De façon générale, malgré la diminution de la surface spécifique des mélanges avec Nafion, on remarque que la distribution de la taille des pores conserve relativement le même profil que dans le cas du mélange avec PTFE. Or, l'analyse des performances électrochimiques permettra de vérifier si l'effet du Nafion sur la surface des poudres a un effet sur les performances électrochimiques des films composites.

Enfin, le traitement de données selon la méthode DFT permet également de tracer une courbe de la surface cumulative en fonction de la largeur des pores tel que présentée à la figure 4.10. Puisque la méthode de calcul diffère de la méthode BET, la surface spécifique totale sera toujours inférieure à celle obtenue en BET (voir *Chapitre III*). Cette représentation permet par contre de bien mettre en évidence quels types de pores contribuent majoritairement à la surface spécifique des composés étudiés.



**Figure 4.10 :** Surfaces cumulatives des échantillons contenant différents types de carbone

Pour ce qui est de l'oxyde de manganèse, la contribution provient presque exclusivement des petits mésopores, tel qu'observé dans la figure précédente. Les profils avec l'un ou l'autre des polymères affichent un tracé similaire, mais pour des valeurs plus faibles avec le Nafion. De plus, les nanotubes de carbone et leurs mélanges voient une contribution de la plupart des tailles de pores entre 20 et 175 Å (mésopores). Le mélange avec PTFE emprunte davantage le comportement observé dans le cas du  $\text{MnO}_2$ , ce qui suggère que ce polymère bloque moins les pores de l'oxyde dans la zone mésoporeuse. Ce qui n'est pas le cas pour le mélange avec Nafion, où le tracé se rapproche plus de la contribution plutôt uniforme des mésopores des CNT. Par contre, ce dernier offre une valeur de surface spécifique nettement inférieure au premier mélange. Il s'agira de voir quelles caractéristiques favoriseront les meilleures performances électrochimiques.

À partir du ratio de chaque élément présent dans les mélanges composites ( $\text{MnO}_2$ -60 : carbone-30 : PTFE/Nafion-10), une valeur de surface spécifique attendue a été calculée pour les divers mélanges. Elles ont été ensuite comparées avec leur valeur expérimentale respective afin d'évaluer si l'écart est important ou négligeable. La surface spécifique des polymères étant faible, leur contribution à la valeur totale a été négligée. Les valeurs de surfaces spécifiques attendues de chaque mélange composite et leurs écarts avec les valeurs attendues respectives sont présentées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1** : Surfaces spécifiques expérimentales et attendues des mélanges étudiés selon la proportion de chacun des éléments

Matériau	$S_{\text{BET}}$ expérimentale ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ attendue ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Écart (%)
$\text{MnO}_2$	320	303*	5
CNT	280	--	--
AB	86	80**	8
$\text{MnO}_2$ - AB - PTFE(s)	190		-13
$\text{MnO}_2$ - AB - Naf :PTFE	175	218	-20
$\text{MnO}_2$ - CNT - PTFE(s)	230		-17
$\text{MnO}_2$ - CNT -Naf :PTFE	196	276	-29
$\text{MnO}_2$ - VGCF - PTFE(s)	135		-32
$\text{MnO}_2$ - VGCF-Naf :PTFE	122	198	-38

\* Tiré de Lee et Goodenough, 1999

\*\* Alfa Aesar, Fabricant

Les échantillons avec noir d'acétylène possèdent des valeurs de  $S_{\text{BET}}$  inférieures de 13 et 20% à la valeur calculée respectivement avec le PTFE et le Nafion :PTFE. Pour une valeur attendue de  $282 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , l'échantillon avec nanotubes et PTFE solide présente un écart de -17% avec celle-ci, alors que l'échantillon contenant le Nafion® est aussi en dessous avec un écart -29%. Enfin, les  $S_{\text{BET}}$  des échantillons avec VGCF sont nettement celles les plus en-deçà de la valeur calculée avec des écarts de 32% (PTFE) et 38% (Nafion :PTFE). Ces tendances démontrent que le Nafion diminue davantage la surface spécifique des mélanges. De plus, les échantillons avec VGCF offrent des valeurs plus basses probablement parce que la taille et leur forme font de ces nano-objets des structures plus faciles à enrober par le polymère. Peu importe sa nature, le liant bloque davantage les pores pour le VGCF.

#### 4.4. Conclusion

Les courbes thermogravimétriques suggèrent que les carbones étudiés ne possèdent que des fonctions oxygénées en surface. Les nanotubes de carbone en possèdent davantage due à sa surface spécifique plus élevée qui laisse la place à de plus grandes quantités et variétés de fonctions oxygénées. Un pourcentage d'impuretés métallique de 2% a été relevé pour les CNT lors des analyses sous oxygène. Alors que le AB et les VGCF se dégradent à partir de 600 °C, les CNT se dégradent à des températures plus basses due à la présence de ces impuretés métalliques et de la plus grande proportion de fonctions oxygénées en surface. Le traitement chimique des nanotubes de carbone permettant d'ouvrir les tubes bloqués et d'éliminer des entités métalliques serait possiblement favorable pour les performances électrochimiques dans le cas du présent projet [48].

Par la suite, l'isotherme d'adsorption et les données extraites à partir de celui-ci pour le  $\text{MnO}_2$  confirment que la structure poreuse de l'oxyde est majoritairement constituée de petits mésopores, soit de taille entre 20 et 50 Å. Aussi, une surface plutôt homogène a été confirmée et une surface spécifique de  $320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a été relevée. Du côté des carbones, les surface spécifiques sont variables avec une valeur de  $86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour AB,  $280 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les CNT et  $21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les VGCF. Leur structure est peu poreuse et les carbones AB et VGCF possèdent une distribution de la taille des pores plutôt hétérogènes, alors que celle des CNT est plus homogène pour les pores entre 5 et 125 Å. Les analyses effectuées sur les mélanges composites révèlent que le Nafion diminue la surface spécifique de façon significative, bloquant les pores de différentes tailles. Par contre, on remarque que le mélange avec la CNT est moins affecté que les autres, possiblement due à la structure du carbone. Ainsi, la surface spécifique est moins affectée que pour les autres carbones, et la combinaison du  $\text{MnO}_2$  et des CNT offrent un mélange avec une distribution de la taille des pores plus

homogène. Par rapport aux valeurs attendues pour les mélanges, les surfaces spécifiques obtenues sont toutes inférieures. Ceci est d'autant plus marqué pour les échantillons avec Nafion qu'avec le PTFE. Aussi, les VGCF voient leurs surfaces spécifiques plus faibles encore que celles attendues probablement à cause de leur structure.

Les performances électrochimiques du  $\text{MnO}_2$  reposent majoritairement sur sa surface spécifique, la taille et la forme de ses pores, sa cristallinité et sa nanostructure. Une majorité de mésopores permet de maximiser l'utilisation de la surface active des matériaux utiles aux systèmes électrochimiques. Il s'agira de voir si cela sera vérifié dans les tests électrochimiques détaillés dans le prochain chapitre.



## Chapitre V

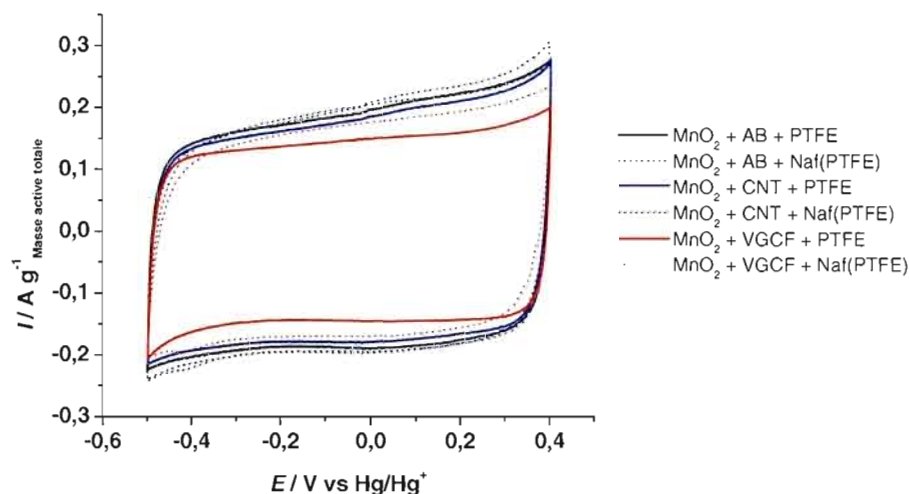
### 5. Étude électrochimique des mélanges composites

#### 5.1. Résumé

L'étude électrochimique des mélanges composites s'est effectuée à partir des électrodes composites dont la préparation est décrite au *Chapitre III*. Des analyses de voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et courbe de charge/décharge galvanostatique ont été effectuées sur chaque électrode composite dans une solution électrolytique de sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) saturée à 0,65M. En premier lieu, une comparaison entre deux ratios de matière active a permis de confirmer le mélange optimal 60 % p/p  $MnO_2$  / 30 % p/p carbone / 10 % p/p liant pour l'étude principale. Par la suite, la confirmation des performances du PTFE solide supérieures à celles pour la suspension liquide a été démontrée en comparant la capacité spécifique des électrodes selon diverses masses actives à plusieurs vitesses de balayage de potentiel. Enfin, une analyse complète des propriétés électrochimiques des électrodes composites pour trois additifs conducteurs (noir d'acétylène, nanotubes et nanofibres de carbone) et deux polymères (PTFE solide et Nafion) a permis une étude comparative des propriétés mécaniques et électrochimiques des mélanges composites. De plus, un parallèle avec les caractéristiques physico-chimiques a mis en évidence l'effet de la taille des pores et de la surface spécifique des mélanges sur la cinétique électrochimique qu'offrent ceux-ci.

## 5.2. Voltampérométrie cyclique

Le figure 5.1 présente une superposition de voltampérogrammes cycliques (VCs) pour les divers films composites étudiés ( $m_{\text{active}} \sim 25 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) dans une solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,65 M. Un comportement capacitif par la forme rectangulaire du VC sur une plage de potentiel de 0,9 V. À noter que la valeur de la capacité spécifique propre à chaque additif conducteur de carbone n'a pas été soustraite à la valeur obtenue puisqu'elles sont négligeables ( $\sim 15 \text{ F.g}^{-1}$ ). Ces résultats se comparent aisément aux résultats obtenus pour le composite étudié par Lee et Goodenough à partir de la même synthèse d'oxyde [20].



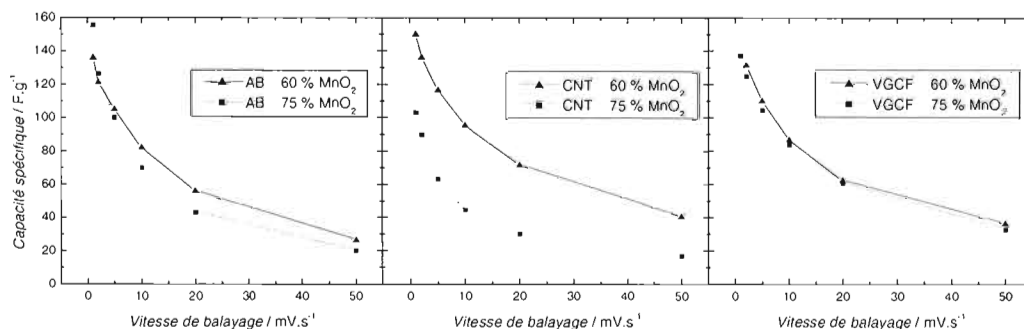
**Figure 5.1** : Voltampérogrammes cycliques (deuxième cycle) des électrodes étudiées à base de  $\alpha\text{-MnO}_2$  ( $\sim 25 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,65M

En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé, ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans les pores est donc majoritairement uniforme [20]. Toutefois, une distorsion fait en sorte que le VC n'est pas parfaitement rectangulaire. Bien que le caractère capacitif soit confirmé, deux facteurs peuvent faire dévier la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal. D'abord, il est possible que la résistance soit d'ordre électrique : elle serait causée par une résistance au niveau du collecteur de courant ou entre celui-ci et du film composite. L'augmentation de la masse active augmente également l'épaisseur des films. Lors du pressage des films, les électrodes ne sont pas d'épaisseurs uniformes selon la masse de matériaux utilisée. Il est alors possible que le contact entre la matière et le film ne soit pas optimal pour toutes les masses étudiées. Ce volet sera plus amplement étudié dans la section *Spectroscopie d'impédance électrochimique*. Cet effet devrait contribuer à la polarisation des électrodes de façon négligeable dans le cas de la masse ciblée dans le voltampérogramme cyclique de la figure 5.1, soit  $25 \text{ mg.cm}^{-2}$  de matière active. La résistance du film composite est causée principalement par une distribution hétérogène des tailles des pores. Bien que la surface microporeuse contribue davantage à la capacité spécifique d'un matériau, les mésopores contribuent également pour beaucoup dans l'importance de la capacité de double couche. Sachant que le  $\text{MnO}_2$  utilisé ici comporte une bonne dominance de mésopores qui est partiellement bloquée par le mélange avec les agents conducteur et liant, il est évident que la capacité maximale de l'oxyde seul sera inhibée en électrochimie. Enfin, il est possible d'attribuer une partie de la polarisation du voltampérogramme ci-dessus à la faible conductivité électronique de l'oxyde ( $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  [22]) qui, malgré l'ajout de carbones divers, peut se manifester de telle sorte dans la réponse électrochimique. En ce qui concerne la variation du comportement électrochimique des électrodes

composites, on note principalement que l'intensité du courant (ampères par masse active totale) est relativement la même pour toutes les électrodes. On s'attend donc à des performances comparables en ce qui concerne les capacités spécifiques des électrodes à faibles vitesses de balayage. Cet aspect sera traité plus en profondeur à la section 5.5.

### **5.3. Étude du ratio $MnO_2$ / Carbone / Liant**

Dans le but de fixer des paramètres d'analyses pour la présente étude, l'effet du ratio des composants du film ainsi que du type de polymère liant utilisé sur la capacité spécifique des électrodes ont fait l'objet des premiers essais. Afin de discriminer des paramètres, la capacité spécifique des électrodes a été portée en graphique en fonction de la vitesse de balayage, à partir des données en voltampérométrie cyclique. Dans ce premier volet, afin de vérifier l'effet de la composition de l'électrode composite sur les performances électrochimiques, les proportions de  $MnO_2$  et de carbone ont été variées et les compositions suivantes ont été testées : 60 % p/p  $MnO_2$  / 30 % p/p carbone / 10 % p/p et 75 % p/p  $MnO_2$  / 15 % p/p carbone / 10 % p/p liant. Le liant utilisé dans cette étude est le PTFE solide. Il a été démontré antérieurement au laboratoire du professeur Bélanger que l'électrode composite dont la quantité de  $MnO_2$  n'excédait pas les 80% (quantité de liant fixé à 5%) ne voyait aucun changement majeur dans son comportement électrochimique [25]. Par contre, la synthèse du  $MnO_2$  était différente et le support de carbone utilisé était seulement le noir d'acétylène dans l'étude citée. Ainsi, puisque des matériaux différents sont utilisés, il est pertinent de déterminer si une variation de la quantité de  $MnO_2$  peut influencer les propriétés électrochimiques.

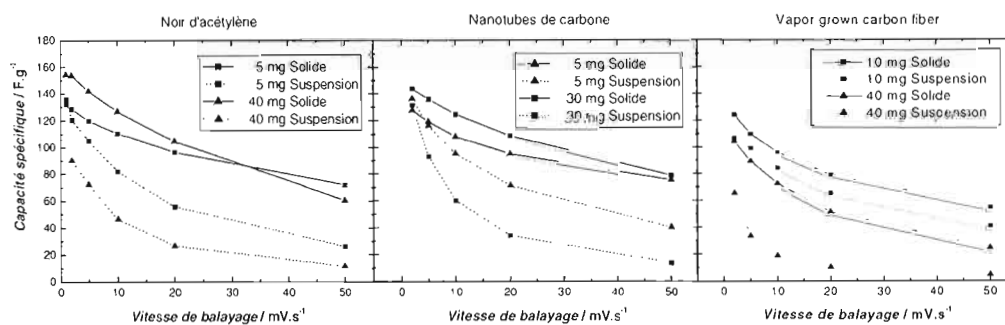


**Figure 5.2 :** Capacité spécifique pour les vitesses de balayages situées entre 2 et 50  $\text{mV.s}^{-1}$  pour les trois types de carbone (masse active  $\sim 15 \text{ mg.cm}^{-2}$ )

La figure 5.2 montre la variation de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage pour les deux proportions de  $\text{MnO}_2$  testées. Tel qu'énoncé précédemment, une comparaison des trois carbones étudiés montre que le ratio ne semble pas affecter la capacité spécifique à basse vitesse de balayage et la cinétique à plus haute vitesse de balayage pour les électrodes contenant le noir d'acétylène (AB) et les nanofibres de carbone (VGCF). Par contre, les nanotubes de carbone voient leur capacité spécifique fortement chuter à plus haute vitesse de balayage, et la perte de capacité à mesure que la vitesse augmente est plus prononcée pour l'électrode de ratio 75/15/10. Il est possible que, pour cette combinaison, les nanotubes de carbone n'assurent pas une conductivité électronique optimale ( $d_{\text{CNT}} = 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Suite à ces observations, le ratio 60 % p/p  $\text{MnO}_2$  / 30 % p/p carbone / 10 % p/p liant a été retenu pour la préparation des électrodes composites, celui-ci étant déjà été utilisé pour la préparation de film composite à base de  $\text{MnO}_2$  dans d'autres études [33, 34].

#### 5.4. Polymère solide et en suspension aqueuse

Le paramètre du ratio carbone/ $\text{MnO}_2$  fixé, la forme du polymère de base utilisé pour la fabrication du film composite: le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sous forme solide et en suspension (en solution aqueuse à 60% en masse) a été étudiée. L'intérêt de l'utilisation du PTFE en suspension aqueuse est la facilité de préparation des pâtes composites (homogénéité obtenue rapidement), ainsi que les meilleures propriétés mécaniques du film (maintient) lors de la préparation et du pressage. La figure 5.3 permet d'observer la chute critique de la capacité spécifique des électrodes de masses variées contenant le polymère en suspension comparativement à son homologue solide à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ . De plus, cette chute est plus prononcée avec une augmentation de la vitesse de balayage appliquée au système électrochimique.

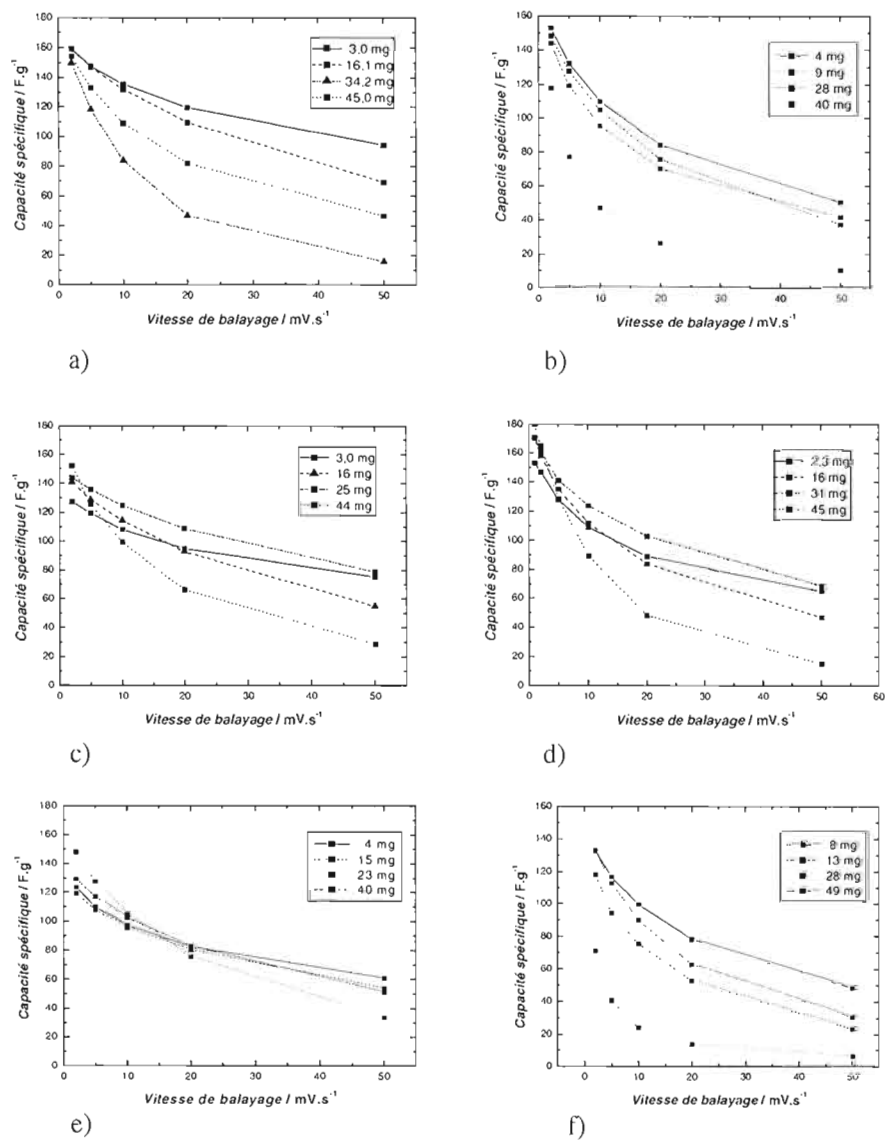


**Figure 5.3 :** Capacité en fonction de la vitesse de balayage pour les trois carbones étudiés avec PTFE solide (trait plein) et liquide (trait pointillé)

Il est possible que la suspension de polymère bloque davantage les pores du matériel actif que dans le cas du PTFE solide entraînant un impact tant au niveau de la cinétique électrochimique. Les pores étant bloqués par le polymère, la diffusion des ions en profondeur dans la matière est limitée, diminuant ainsi la performance capacitive de l'électrode composite. Suite à ce constat, le polymère solide a été retenu comme liant optimal dans la préparation des électrodes composites à base de PTFE. Après avoir confirmé l'utilisation des paramètres pour tous les additifs conducteurs, l'utilisation du Nafion comme second liant permettra de vérifier s'il y a réellement un apport au niveau de la conductivité ionique au sein du film permettant une meilleure utilisation électrochimique de la matière active constituant l'électrode composite. À noter que les analyses de surfaces spécifiques présentées au chapitre précédent ont été effectuées exclusivement avec des échantillons contenant le PTFE solide.

### ***5.5. Effet de la variation de la vitesse de balayage***

À partir des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique, une analyse détaillée de la réponse électrochimiques des diverses électrodes composites pour des masses entre 2 et 45  $\text{mg.cm}^{-2}$  a été réalisée. Afin de vérifier l'impact du type de carbone et des polymères étudiés sur les performances électrochimiques des électrodes composites, les graphiques de la capacité spécifique sont illustrés à la figure 5.4 en fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs de masses inscrites sur les figures correspondent aux masses de  $\text{MnO}_2$  pour chaque électrode.



**Figure 5.4 :** Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes composites avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,65M.

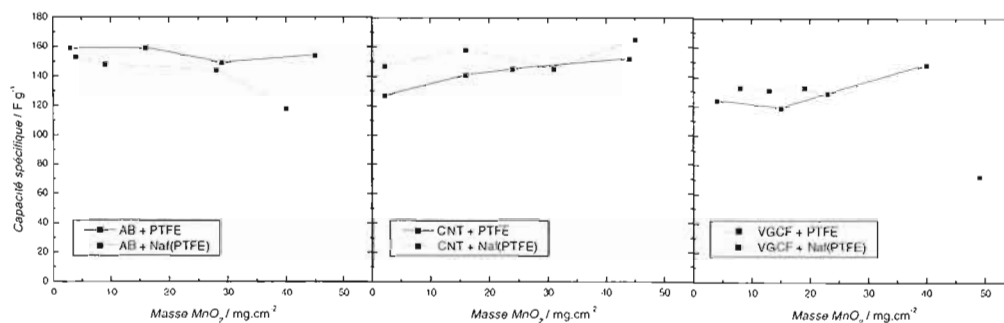


Plusieurs informations peuvent être extraites de tels graphiques. Évidemment, à cause de la limitation imposée par la cinétique de réaction, plus la vitesse de balayage augmente, plus la capacité spécifique diminue. Cette limitation de la capacité est à la fois due au transfert de charge, soit la cinétique, et au transport de charges ioniques et électroniques. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le comportement capacitif est déformé par la polarisation, ce qui implique que la charge (ou décharge) est de moins en moins complète. En général, les études sur les électrodes composites à base d'oxyde de manganèse sont restreintes à des vitesses de balayage variant entre 2 et 5  $\text{mV.s}^{-1}$ . Ces conditions suffisent pour des systèmes industriels qui nécessitent que des performances limitées au domaine du portable [20]. Par contre, les films minces peuvent conserver leur capacité spécifique jusqu'à 50  $\text{mV.s}^{-1}$  [73]. Dans le cas présent, à faible vitesse de balayage (2  $\text{mV.s}^{-1}$ ), la capacité spécifique des échantillons avec AB et CNT combinés au PTFE demeure plutôt stable ( $\sim 150\text{-}160 \text{ F.g}^{-1}$ ), malgré l'augmentation de la masse contrairement à ceux avec VGCF. Les nanofibres de carbone sont moins performantes en terme de capacité spécifique, mais offrent une meilleure stabilité en fonction de la vitesse de balayage (c.a.d. aux changements de cinétique électrochimique). Par contre, la capacité spécifique de ce type de carbone est plus faible que pour les autres composites sur toute la gamme de vitesse de balayage étudiée. La performance des électrodes est donc étroitement liée à la quantité de matière : elle est limitée par la diffusion ionique ( $\text{H}^+$  et  $\text{K}^+$ ) au cœur du film tel que prévu dans le cas d'un polymère liant isolant. Pour ce qui est des échantillons avec Nafion incorporé au mélange, bien que celui-ci soit présent en petite quantité (7,5%) dans les films, leurs performances sont nettement inférieures à leurs homologues. En effet, la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de masse et celle-ci diminue rapidement avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ceci est causé en partie par le fait que ce polymère ne lie pas bien les composants ensemble, diminuant ainsi la conductivité électronique des films. Ce paramètre sera évalué dans la prochaine section.

Cependant, l'augmentation de la masse semble moins affecter la cinétique électrochimique du groupe d'échantillons avec CNT. Il a été clairement démontré dans le chapitre précédent que les échantillons avec nanotubes de carbone présentaient une meilleure homogénéité dans la distribution de la taille de leurs pores. En fait, la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores des électrodes composites est influencée par la taille des pores. Tel que cité précédemment, une majorité de mésopores favorise l'utilisation de la surface active des matériaux utiles aux systèmes électrochimiques. Or, une distribution de la taille des pores de ces mélanges pourrait permettre une meilleure cinétique électrochimique, et donc, une performance des mélanges avec nanotubes de carbone mieux conservée avec l'augmentation de la masse active. On note également qu'une capacité spécifique plus faible est obtenue pour les échantillons avec PTFE ( $\sim 140 \text{ F.g}^{-1}$ ) par rapport avec Nafion : PTFE ( $\sim 165 \text{ F.g}^{-1}$ ) à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ceci n'est pas vérifié pour les autres films composites. Il est possible que, dans le cas des CNT, l'effet du Nafion permet d'augmenter légèrement l'accessibilité des ions ne se limitant pas à la surface des films. Aussi, au chapitre précédent, la distribution de la taille des pores était moins affectée dans le cas des CNT en présence de Nafion. Une meilleure utilisation des pores dans le processus de charge/décharge est certainement possible davantage pour ce mélange que les autres.

### ***5.6. Effet de la variation de la masse active***

L'augmentation de la masse active n'a pas le même effet sur la capacité des différentes électrodes composites étudiées. La figure 5.5 représente la capacité spécifique des électrodes en fonction de la masse de  $\text{MnO}_2$  présente dans chaque film.



**Figure 5.5 :** Capacité spécifique des électrodes composite ( $2 \text{ mV.s}^{-1}$ ) en fonction de la masse de  $\text{MnO}_2$

Au premier abord, il est surprenant de constater que la capacité spécifique des diverses électrodes demeure relativement constante en fonction de l'augmentation de la masse pour les échantillons avec AB et CNT même à  $45 \text{ mg.cm}^{-2}$  d'oxyde. Les échantillons conservent une capacité spécifique avoisinant  $160 \text{ F.g}^{-1}$ , ce qui est une excellente valeur pour de si grandes masses. Sans les travaux de Brousse et collaborateurs, cette capacité est atteinte avec un mélange de AB et PTFE pour une masse de  $40 \text{ mg.cm}^{-2}$  [33]. Ceci permet de croire que la capacité spécifique atteint un plateau avec l'augmentation de la masse, puisque que les processus de charge/décharge ne se limitent qu'à la surface des films. Aussi, il semble que l'échantillon contenant les nanotubes de carbone et le Nafion offre de bonnes performances capacitatives. On se serait par contre attendu à de meilleures capacités spécifiques pour les échantillons contenant les nanotubes de carbone étant donnée leur plus grande conductivité électronique. Avec le Nafion, les échantillons avec AB et VGCF conservent relativement bien leur capacité spécifique, mais celle-ci diminue à partir de  $\sim 30 \text{ mg.cm}^{-2}$ . En revanche, les performances (c.a.d., capacité spécifique) des électrodes avec PTFE sont maintenues au-delà de  $40 \text{ mg.cm}^{-2}$  de  $\text{MnO}_2$ . On constate cependant que les nanofibres n'offrent pas une capacité spécifique

concurrente avec celles des autres électrodes tel qu'attendu avec seulement une valeur de  $\sim 120 \text{ F.g}^{-1}$ .

À faible vitesse de balayage, la capacité de double couche contribue davantage à la capacité totale due à la grande surface spécifique. Si l'on considère la valeur moyenne de capacité de cesour une capacité de double couche pure, soit  $\sim 8\text{-}10 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$  [74], une valeur de capacité spécifique estimée à partir de la surface spécifique des mélanges est obtenue. Tant pour l'échantillon avec PTFE qu'avec Nafion : PTFE, les capacités spécifiques calculées sont évidemment inférieures à celles obtenues. On confirme donc que la majeure partie de la capacité spécifique vient du processus pseudocapacitif en surface du film [8]. Selon la littérature, l'oxyde de manganèse emmagasine des charges via l'insertion d'ions provenant de l'électrolyte accompagnée de la réduction des sites Mn dans l'oxyde par les électrons provenant du circuit externe [21]. Il a été démontré au laboratoire du professeur Bélanger que l'utilisation de la matière active s'effectue par un changement de valence du manganèse majoritairement en surface du film [18]. Ceci démontre bien pourquoi les performances obtenues avec les films minces ( $\sim 0,001$  à  $0,1 \text{ mg}$ ) ne peuvent être obtenues lorsque la masse active de l'électrode augmente. Un second volet de l'étude de l'optimisation des électrodes composites à base d'oxyde de manganèse consiste à vérifier l'effet d'une variation de la composition des films composites face à une forte augmentation de masse active. Le film le plus mince étant de masse variant entre  $2$  et  $5 \text{ mg.cm}^{-2}$ , l'appellation « film mince » n'est déjà plus applicable dans ce cas-ci.

De surcroît, l'augmentation de la masse à des valeurs importantes comme  $15$ ,  $30$  et même  $45 \text{ mg.cm}^{-2}$  entraîne inévitablement une augmentation de l'épaisseur du film dans l'électrode. Celle-ci a été évaluée afin de mettre en parallèle cette variation physique et les performances électrochimiques. Le tableau 5.1 résume les valeurs

moyennes d'épaisseur des électrodes pour les différentes masses actives étudiées. Des tests de pressage sur des grillages repliés ont prouvé que l'épaisseur demeure reproductible avec la méthode utilisée. L'épaisseur de la grille n'a pas été soustraite afin d'évaluer l'épaisseur du film puisque l'évaluation de ces valeurs n'est faite qu'à titre comparatif, et que la matière s'encastre dans le grillage.

**Tableau 5.1** : Épaisseurs moyennes des films en fonction de la masse de  $\text{MnO}_2$

Masse approx. $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	3,0	15	30	45
Épaisseur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	281	290	555	596

Ces données confirment une augmentation considérable de l'épaisseur des films après pressage en fonction d'une augmentation de la masse active. Par conséquent, ceci indique que la surface en contact avec l'électrolyte est plus grande et la conductivité du film est alors augmentée. Ceci est confirmé par l'augmentation de la masse qui affecte peu la capacité spécifique des électrodes à faible vitesse de balayage. Ceci démontre que le processus d'accumulation de charge se limite toujours à la surface des films composites. Afin d'appuyer cette affirmation, le calcul du nombre d'atomes de manganèse impliqués dans la réaction rédox permet une bonne estimation de la fraction participant au processus faradique lors du cycle de charge/décharge de l'électrode. Pour ce faire, le nombre de moles d'atomes disponibles dans le film composite constituant l'électrode est évalué à partir de la masse de  $\text{MnO}_2$ . Ensuite, le calcul de la charge théorique s'effectue en considérant qu'un atome de manganèse n'implique qu'un seul électron dans la réaction redox. Enfin, le rapport de la valeur expérimentale évaluée à partir du voltampérogramme (à

une vitesse de balayage de  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ ) et de celle calculée estime la quantité d'atomes actifs dans la réaction par rapport à ceux disponibles. Le tableau 5.2 présente les résultats obtenus dans le cas des mélanges avec le noir d'acétylène et les PTFE avec des masses de  $\text{MnO}_2$  variables.

**Tableau 5.2** : Charges expérimentales et calculées des électrodes composites  $\text{MnO}_2$ -AB-PTFE pour différentes masses d'oxyde

Masses $\text{MnO}_2$	Nombre mole atomes Mn	Charge expérimentale	Charge théorique	Mn actif
( $\text{g.cm}^{-2}$ )	(mol)	(C)	(C)	(%)
<b>0,003</b>	$3,45 \times 10^{-5}$	0,43	3,3	12,9
<b>0,016</b>	$1,84 \times 10^{-4}$	2,3	17,8	13,0
<b>0,034</b>	$3,91 \times 10^{-4}$	4,6	37,7	12,2
<b>0,045</b>	$5,18 \times 10^{-4}$	6,3	49,9	12,5

Un point important, toutes les masses des films ont une efficacité coulombique équivalente indépendamment de la quantité de  $\text{MnO}_2$  dans le film. Une valeur moyenne de 12,7 % de manganèse actif indique qu'une grande partie du  $\text{MnO}_2$  est inutilisée dans le processus de charge/décharge, confirmant ainsi les observations citées précédemment concernant les processus se limitant à la surface. Les électrodes avec nanotubes de carbone voient leur efficacité coulombique augmenter légèrement au fil de l'augmentation de masse, passant de 10,3% pour 3 mg à 12,4% pour 44 mg avec PTFE. Il en est de même pour les échantillons avec Nafion : PTFE. Les électrodes avec AB et VGCF offrent également le même profil avec des efficacités autour de 11-12%. Pour les films minces répertoriés dans la littérature, on observe une efficacité totale qui diminue avec l'augmentation de la masse [32]. Les valeurs

obtenues dans cette étude sont faibles étant donné qu'il ne s'agit pas de films minces, mais semblent constantes avec l'augmentation de la masse. Ceci permet de croire que la masse ne joue plus un rôle prépondérant au dessus d'une certaine valeur, ce qui confirme que seuls les atomes en surface interagissent lors de la charge/décharge indépendamment de l'épaisseur de matière sous la couche active. Ces résultats sont en accord avec les capacités spécifiques obtenues : à faible vitesse de balayage, la capacité spécifique demeure stable avec l'augmentation de la masse active. La prochaine section présente les valeurs de conductivité électronique des films et tente de cibler l'impact de celle-ci sur les résultats obtenus précédemment.

### ***5.7. Cycle de charge/décharge***

L'étude du comportement électrochimique de films composites a été poursuivie avec les mesures de charge/décharge galvanostatiques. Ces mesures ont été effectuées pour cinq valeurs de courant. Ces données ont permis de confirmer le calcul de la capacité spécifique précédemment obtenue à partir des voltampérogrammes cycliques. De plus, la valeur de la chute ohmique de chaque électrode a été déterminée à partir de ces courbes. Le deuxième cycle de chacune des séries d'expériences à un courant de 5 mA a été utilisé afin de comparer les valeurs entre elles.

**Tableau 5.3** : Chute ohmique recensées pour les cycles de charge/décharge des divers mélanges pour le deuxième cycle à 5 mA

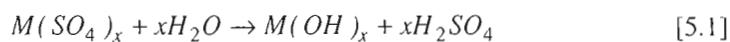
Masse approx. $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	Chute ohmique (mV)			
	3,0	15	30	45
$\text{MnO}_2$ - AB - PTFE	23	14	25	6,8
$\text{MnO}_2$ - AB - Nafion : PTFE	28	32	34	16
$\text{MnO}_2$ - CNT - PTFE	24	17	5,2	14
$\text{MnO}_2$ - CNT - Nafion : PTFE	49	16	5,3	20
$\text{MnO}_2$ - VGCF - PTFE	46	23	15	14
$\text{MnO}_2$ - VGCF - Nafion : PTFE	39	43	22	18

Le tableau 5.3 montre que la tendance pour les diverses combinaisons de composites est une diminution de la chute ohmique avec l'augmentation de la masse. Ceci se traduit par l'augmentation de la conductivité au sein du film en fonction de l'augmentation de la masse. Il faudrait répéter l'expérience avec des courants différents, soit plus élevés pour des films plus épais, afin de comparer les résultats et confirmer ceux obtenus ci-haut. L'augmentation de la conductivité observée est bien entendu relié à l'augmentation de la surface de contact film/électrolyte entraîné par l'épaisseur croissante des films au sein de l'électrode avec la masse active utilisée. C'est pourquoi la capacité spécifique est bien conservée lorsque la masse active augmente car une meilleure conductivité compense la limitation de la diffusion des ions. Ceci sera discuté plus amplement dans la section concernant les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les échantillons contenant le noir d'acétylène offre des valeurs plus variables, mais la tendance demeure la diminution



de la chute ohmique. On note également que le Nafion tend à diminuer la conductivité des films comparativement aux électrodes avec PTFE tel que décrit dans la section précédente.

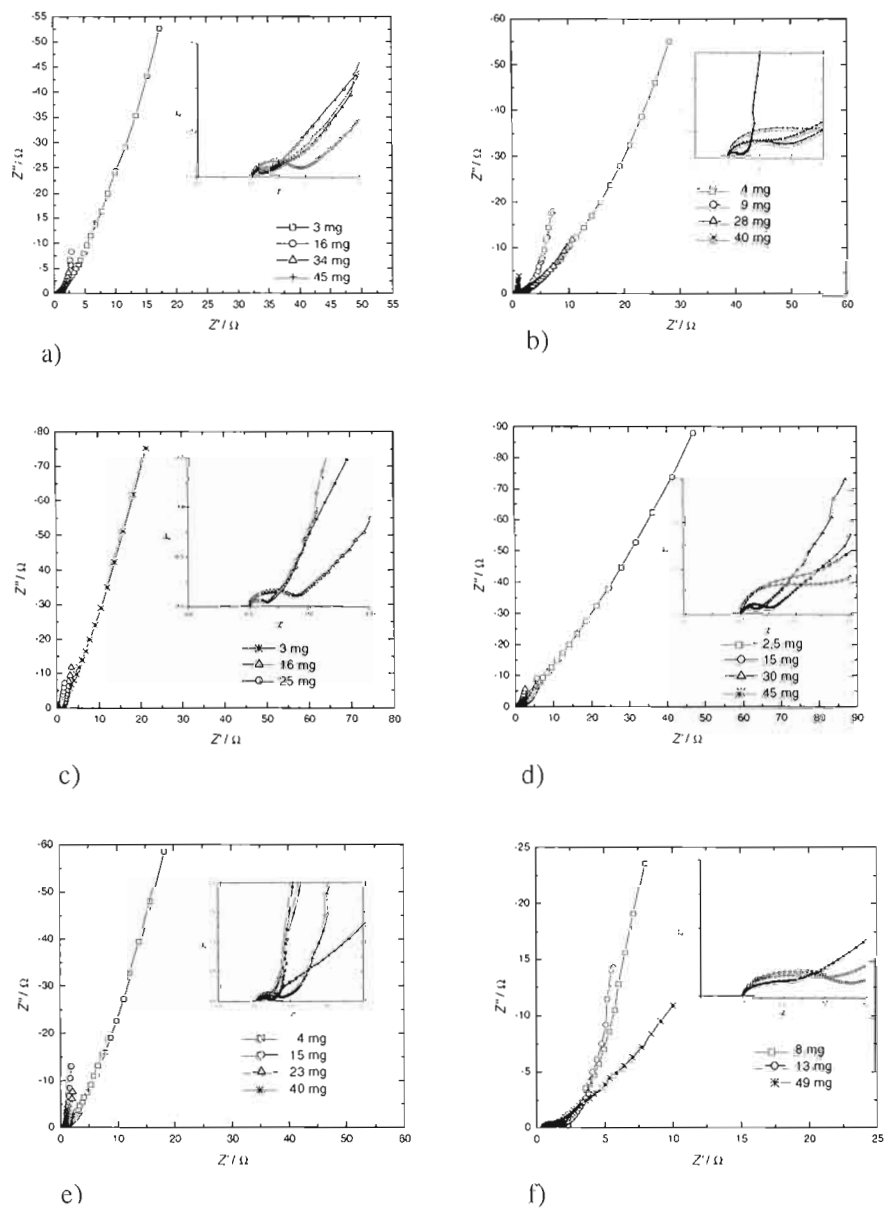
Lors des expériences de charge/décharge galvanostatiques à faible courant imposé, les cycles de charge/décharge pouvaient s'étendre sur plusieurs heures. Malgré le dégazage de l'électrolyte avant l'analyse et un flux maintenu en surface pour toute la durée de la prise de données, une corrosion du support conducteur a été observée à quelques reprises pour les électrodes utilisant une grande masse active. En effet, les électrodes contenant des quantités importantes de matériaux prenaient un laps de temps plus long pour compléter la série d'analyses programmée. Par conséquent, l'oxygène réussissait à s'infiltrer dans la cellule électrochimique entraînant la corrosion du support d'acier inoxydable. Ce phénomène engendré est bien connu en étude de la corrosion : on le nomme pile d'aération [75]. Les espaces étroits entre les fils du grillage sont des sites propices pour la corrosion localisée. L'établissement d'une pile d'aération différentielle se situe dans l'espace moins aéré (peu d'oxygène dissout) emprisonnant un milieu plus riche en sel. Il peut donc se former une pile entre la partie profonde et la partie en surface qui est plus riche en oxygène due à l'infiltration du gaz dans la cellule. La section riche en oxygène agira en tant que cathode, alors que celle pauvre en oxygène servira d'anode. On assiste alors à la dissolution du métal et la réduction de l'oxygène dans la partie caverneuse. Le gaz dissout s'épuisant rapidement, les ions de la solution migrent dans les fissures et il y a formation de complexes métalliques (ex. : sulfates de fer). Il y a également une saturation et une hydrolyse de ces produits de réaction pour régénérer l'acide qui accélère l'attaque.



La perte de capacité ainsi observée pour quelques échantillons est engendrée par la diminution de la conductivité au sein de l'électrode, donc l'augmentation de la résistance du circuit électrochimique. Cela est mis en évidence par une polarisation de l'électrode et une perte d'efficacité du système. C'est pourquoi les systèmes de stockage d'énergie tels les supercondensateurs électrochimiques doivent être dégazés avec un gaz inerte et fermés hermétiquement afin de maintenir des performances stables sur de longues périodes de cyclage.

### ***5.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique***

Plusieurs informations intéressantes peuvent être extraites des graphiques de Nyquist et de Bode lors de mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas des électrodes capacitatives, le tracé de Nyquist est relativement simple et permet de voir la variation des résistances de transfert de charge et de masse selon la composition de l'électrode. Afin de commenter les résultats obtenus, les diagrammes de Nyquist seront présentés, accompagnés d'un agrandissement de la zone de Warburg. À noter que tous les graphiques sont orthonormés, et qu'étant donné l'étude de nature comparative, l'abscisse des courbes fut normalisée pour démarrer à  $0,5 \Omega$ . Ces diagrammes sont représentés à la figure 5.6 par type de carbone et de polymère dans une même figure afin de bien visualiser les résultats et observations par la suite. La spectroscopie d'impédance électrochimique permettra de mettre en lumière le comportement des divers films composites étudiés selon la masse active et leur composition.



**Figure 5.6 :** Diagrammes de Nyquist pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le  $K_2SO_4$  0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz

À la figure 5.6, l'oxyde de manganèse et les divers carbones jumelés aux deux polymères montrent un comportement capacitif tel que décrit au *Chapitre III*. Le diagramme montre un demi-cercle de transfert de charge, suivi de l'impédance de Warburg, pour terminer dans la zone de basses fréquences où sont observées les limitations du transfert de matière. L'impédance de Warburg est limitée par la diffusion de la matière au sein de l'électrode. L'observation générale sur les diagrammes présentés plus haut est que le demi-cercle n'est pas toujours complet pour les échantillons. Ceci est dû au phénomène pseudocapacitif du  $\text{MnO}_2$  qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. Aussi, le demi-cercle des échantillons est plus large pour les faibles masses et diminue avec l'augmentation de la masse active de l'électrode. Alors que le contraire était attendu, ces résultats semblent être causés par le fait que les réactions ne se produisent qu'en surface. Le demi-cercle observé pour tous les échantillons correspond au transfert de charge qu'engendre le processus faradique du  $\text{MnO}_2$  ainsi que celui ayant lieu au niveau des fonctions oxygénées en surface des carbones. L'augmentation de la surface accessible du film avec la masse active augmente également la conductivité tel qu'affirmer précédemment. Ainsi, le processus de transfert de charge se retrouve facilité avec l'augmentation de la masse active, diminuant ainsi la résistance associée à ce processus sur le graphique de l'impédance.

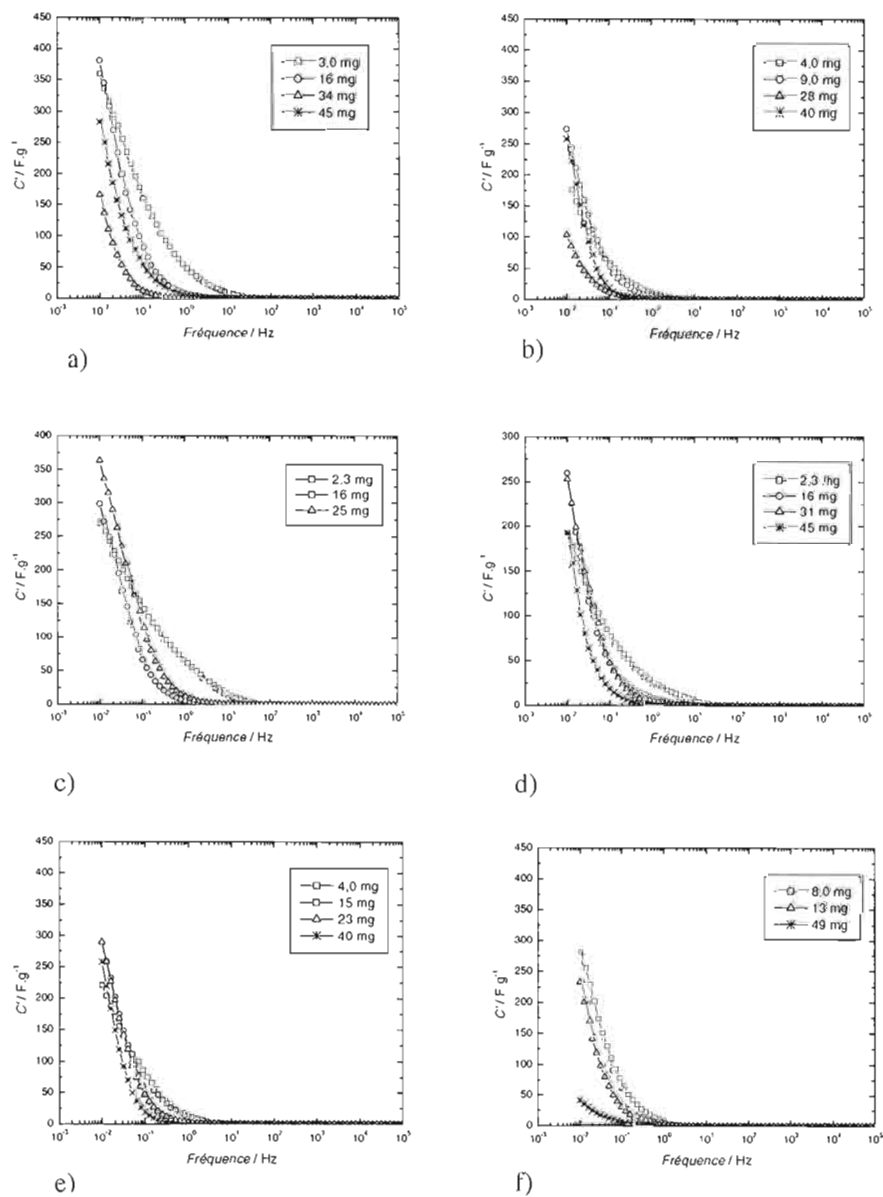
La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée car le système est en comportement capacitif. Celle-ci devrait être à  $90^\circ$  par rapport à l'axe des abscisses, mais est déviée pour tous les résultats obtenus. Cette observation s'explique par la nature poreuse hétérogène des mélanges qui engendre un coefficient de pénétration du signal alternatif différent dépendamment de la taille des pores pour une même fréquence. De ce fait, ce coefficient sera plus grand pour un macropore que pour un micropore [75]. Cette déviation de la remontée capacitive confirme également que la nature de la distorsion

des voltampérogrammes cycliques déjà présentés est causée en partie par cette distribution hétérogène. À partir de cette remontée, il est possible d'évaluer la résistance  $R_L$  à basse fréquence par l'extrapolation de celle-ci à l'axe des abscisses. Cette valeur de résistance correspond à la combinaison de la résistance de la solution, de la polarisation du système (transfert de charges) et celle de Warburg. Idéalement, un système capacitif efficace possédera une valeur de  $R_L$  faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée. Une conductivité de film élevée diminuera ainsi la valeur de la résistance. Aussi, la distribution de la taille des pores est un facteur important influant sur cette résistance : plus les pores seront petits, plus la résistance  $R_L$  sera grande. Dans le tableau 5.4, la valeur de  $R_L$  corrigée par la normalisation des courbes est donnée pour chaque combinaison d'électrode pour les masses d'oxyde approximatives. La courbe d'extrapolation a été tracée afin d'être le plus représentatif de la pente dans le cas des montées capacitive courbée.

**Tableau 5.4 :** Résistance  $R_L$  pour les films composites analysés

Masses approx. $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	Résistance $R_L$ (Ohms)			
	3,0	15	30	45
$\text{MnO}_2$ - AB - PTFE	2,7	2,0	3,1	1,1
$\text{MnO}_2$ - AB - Nafion : PTFE	7,7	3,7	3,4	0,8
$\text{MnO}_2$ - CNT - PTFE	3,3	2,4	1,0	--
$\text{MnO}_2$ - CNT - Nafion : PTFE	5,4	3,6	1,1	2,0
$\text{MnO}_2$ - VGCF - PTFE	3,4	0,9	1,3	0,8
$\text{MnO}_2$ - VGCF - Nafion : PTFE	3,8	3,3	--	1,8

On s'attend donc qu'avec des pores plus fins (CNT et VGCF), et une épaisseur croissante (masse de  $\text{MnO}_2$ ), les valeurs de  $R_L$  soient plus élevées. Pourtant, seulement une partie de cette affirmation est vérifiée. En effet, les carbones possédant de plus petits pores (CNT) voient leurs valeurs de résistance supérieures ou comparables à celles de leurs homologues. Dans le cas contraire, des valeurs moins élevées sont observées pour le noir d'acétylène en présence de PTFE. Cette méthode appuie les résultats de conductivité obtenus avec les valeurs de chute ohmique. On confirme alors l'augmentation de la conductivité avec la croissance de la masse active, ainsi que sa diminution en présence de Nafion. La distribution de la taille des pores est un facteur important influant sur cette résistance : plus les pores sont petits, plus la résistance  $R_L$  sera grande. Évidemment, avec les notions décrites dans les sections précédentes, la limitation de la diffusion des ions pour les petits pores est reliée à une plus grande résistance de transfert de masse. Pour les fréquences intermédiaires, la porosité de l'électrode et son épaisseur influe sur la migration et la diffusion des ions et donc, sur la résistance  $R_L$ . Il est possible que les pores de tailles plus grandes du noir d'acétylène diminuent davantage la résistance. Par contre, la tendance globale pour chaque type de film composite est une diminution de la résistance  $R_L$  avec une augmentation de la masse active. Ceci s'explique par un meilleur contact pour une grande masse de matière pressée dans l'électrode favorisant la conductivité électronique. Du côté du diagramme de Bode, son utilité réside essentiellement dans l'évaluation des performances maximales pouvant être fournie par l'électrode. La figure 5.7 montre les diagrammes de Bode obtenus pour toutes les électrodes étudiées.



**Figure 5.7 :** Diagrammes de Bode ( $C'$  vs  $f$ ) pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le  $K_2SO_4$  0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz

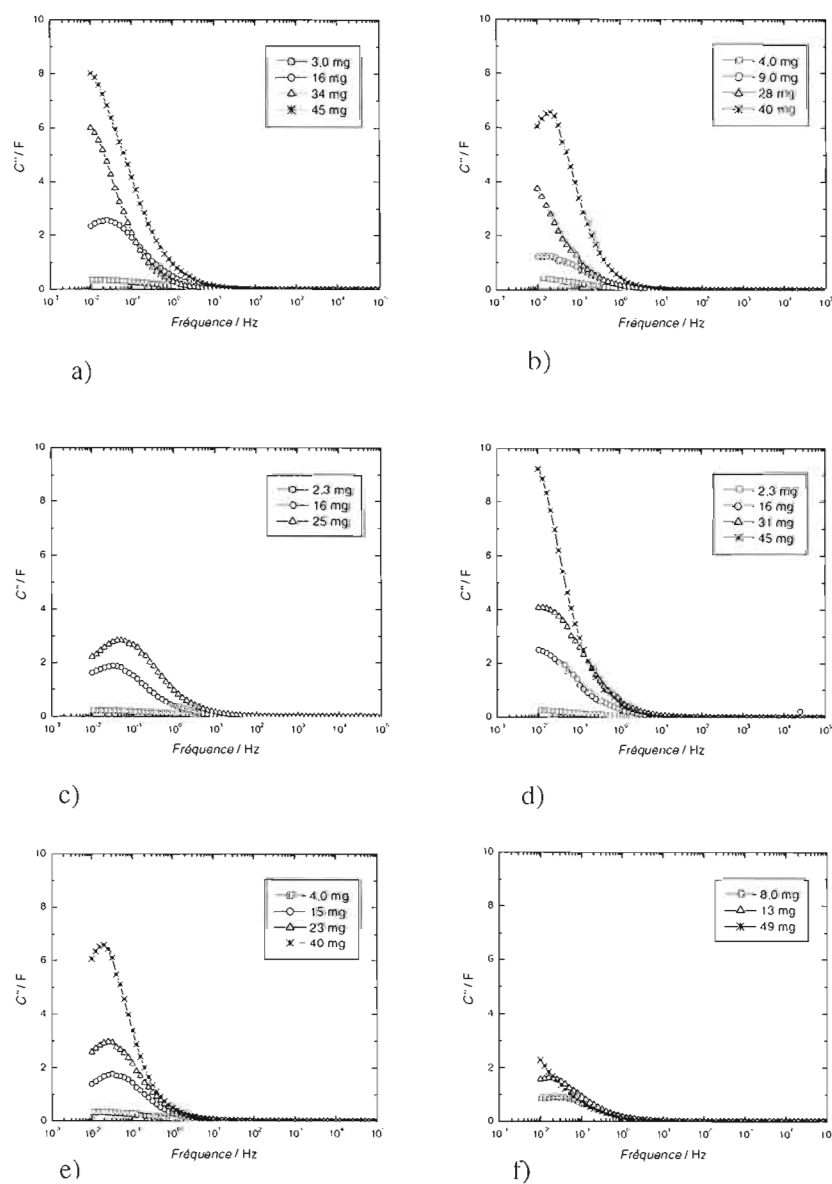
La valeur  $C'_{max}$  correspond à la capacité réelle de la cellule pouvant être stockée dans l'électrode. Elle est obtenue en traçant la partie réelle de la capacité  $C'$  en fonction de la fréquence où  $C'_{max}$  est évaluée à la fréquence de  $10^{-2}$  Hz. Pour chaque mélange de composite, on remarque que la capacité  $C'_{max}$  varie peu, et parfois de manière aléatoire selon l'augmentation de la masse. Par contre, les valeurs de  $C'_{max}$  sont nettement supérieures aux valeurs de capacité spécifique obtenues en voltampérométrie cyclique. Ceci suggère que la puissance maximale ne peut être atteinte car les électrodes sont limitées par des résistances. La taille des pores est encore responsable de l'obtention de performances moindres des électrodes. Le tableau 5.5 permet d'apprécier les valeurs numériques tirées des diagrammes ci-haut.

**Tableau 5.5 :** Capacités maximales tirées des diagrammes de Bode des mélanges

Masses approx. $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	$C'_{max}$ ( $\text{F.g}^{-1}$ )			
	3,0	15	30	45
$\text{MnO}_2$ - AB - PTFE	360	380	165	283
$\text{MnO}_2$ - AB - Nafion : PTFE	174	273	104	257
$\text{MnO}_2$ - CNT - PTFE	269	298	363	
$\text{MnO}_2$ - CNT - Nafion : PTFE	193	260	253	192
$\text{MnO}_2$ - VGCF - PTFE	221	288	281	258
$\text{MnO}_2$ - VGCF - Nafion : PTFE	278	232	---	41

Des valeurs plus faibles de capacité spécifique pour les mélanges avec Nafion sont observées. Ceux-ci ne peuvent donc fournir les mêmes performances que les mélanges avec PTFE. Cette diminution peut être expliquée par le blocage des pores des substrats ainsi que la diminution de conductivité électronique. De plus, la combinaison de AB-PTFE possède visiblement la plus grande capacité spécifique potentielle.





**Figure 5.8 :** Diagrammes de Bode ( $C''$  vs  $f$ ) pour les échantillons avec : a) AB-PTFE, b) AB-Nafion : PTFE; c) CNT-PTFE, d) CNT-Nafion : PTFE; e) VGCF-PTFE et f) VGCF-Nafion : PTFE dans le  $K_2SO_4$  0,65M. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz

Une valeur de  $C'_{max}$  élevée n'entraîne pas nécessairement une densité de puissance élevée. Les valeurs de  $\tau_0$  obtenues en traçant  $C''$  en fonction de la fréquence (figure 5.8) confirment que le temps minimum requis pour qu'une électrode puisse se décharger tout en conservant un comportement capacitif est très long pour la plupart des combinaisons de composite. Si le système se décharge en un temps inférieur à  $\tau_0$  lors de l'imposition d'un courant, une perte de puissance est due à la perte de chaleur car la cellule se comportera comme une résistance et non comme un condensateur. Or, les valeurs de temps  $\tau_0$  élevées des diverses électrodes expliquent pourquoi la capacité  $C'_{max}$  n'est pas atteinte en pratique ( $C_{cv}$ ). La limitation en puissance est moins marquée dans le cas des nanotubes de carbone puisque la porosité plus homogène (mésopores) permet une décharge plus efficace. Le tableau 5.6 permet d'apprécier les valeurs numériques tirées des diagrammes ci-haut.

**Tableau 5.6 :** Capacités maximales tirées des diagrammes de Bode pour les mélanges étudiés

Masses approx. $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	$\tau_0$ (s)			
	3,0	15	30	45
$\text{MnO}_2$ - AB - PTFE	80	40	>100	>100
$\text{MnO}_2$ - AB - Nafion : PTFE	>100	60	>100	50
$\text{MnO}_2$ - CNT - PTFE	>100	30	20	---
$\text{MnO}_2$ - CNT - Nafion : PTFE	>100	>100	80	>100
$\text{MnO}_2$ - VGCF - PTFE	>100	30	40	50
$\text{MnO}_2$ - VGCF - Nafion : PTFE	40	60	---	>100

Malgré leur faible capacité maximale, les  $\tau_0$  des échantillons avec VGCF sont plus courts, favorisant ainsi de meilleures puissances. Elles ne sont cependant pas assez élevées en pratique pour concurrencer les résultats des deux autres catégories de carbone.

### 5.9. Relation entre les mesures de texture poreuse et d'électrochimie

Ces conditions expérimentales et ces électrodes ont été choisies afin d'établir un rapport entre la surface et la capacité spécifique. Ces corrélations permettront d'éviter les effets de polarisation et de diffusion qui pourraient être observés à des taux de balayage plus élevés et pour des électrodes possédant un film composite plus épais. Il semble qu'une corrélation relativement concluante peut être établie entre la surface et la capacité spécifique excepté l'électrode de  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{Nafion}$  dont capacité spécifique de beaucoup inférieure à ces homologues. Un but de ce travail

était d'améliorer la conductivité électronique des électrodes composées par l'addition de divers conducteurs de carbone. L'idée d'employer les matériaux conducteurs de carbone de tailles et de formes différentes a été examinée. Par exemple, VGCF qui a des longueurs entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  devrait améliorer l'accessibilité électrochimique (et la capacité) de l'oxyde de manganèse comparativement à des nanotubes de carbone plus courts (0.1-10  $\mu\text{m}$ ). Malheureusement, nos mesures de capacités spécifiques ne prouvent pas que ce soit le cas, et au contraire, celle-ci diminue quand les particules de carbone plus grandes sont employées pour fabriquer l'électrode composée. En fait, les plus petites particules, soit le noir d'acétylène (diamètre = 0.042  $\mu\text{m}$ ), permettent d'obtenir la meilleure performance électrochimique. De surcroît, le Nafion a été employé comme polymère liant, au lieu du PTFE, afin d'augmenter la conductivité ionique des matériaux composés d'électrode due à la présence des groupements sulfonates. Expérimentalement, il a été prouvé que non seulement ce polymère n'offre pas les performances mécaniques et électrochimiques escomptées, mais celui-ci a un impact négatif sur les performances des électrodes. On suggère que ceci est dû au fait que Nafion bloque l'accès à une fraction de la surface active des particules d'oxyde de manganèse vue les analyses de surfaces spécifiques effectuées.

### ***5.10. Conclusion***

La voltampérométrie cyclique a permis de confirmer le caractère capacitif pour toutes les électrodes étudiées à faible vitesse de balayage. Aussi, les échantillons avec CNT semblent plus sensibles au changement de ratio des composants au sein du film composite. La variation de la vitesse de balayage a prouvé que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de celle-ci pour toutes les électrodes. Une diminution plus importante a été observée pour les mélanges avec le Nafion. Une bonne capacité spécifique est cependant maintenue pour les échantillons avec CNT en raison d'une distribution plus homogène de la taille des pores du mélange. Les VGCFs semblent les moins performants en terme de capacité spécifique, mais offrent une meilleure stabilité aux changements de cinétique électrochimique. Le processus d'accumulation de charge se produit essentiellement en surface et a été confirmé expérimentalement. En somme, l'augmentation de la masse active entraîne une meilleure conductivité due à l'augmentation de la surface du film, ce qui favorise le maintien de la capacité spécifique pour les électrodes avec PTFE malgré le faible taux de manganèse impliqués dans la réaction redox. Aussi, les nanotubes de carbone offrent les meilleures performances en raison d'une distribution poreuse de tailles variée en proportion homogène, ainsi qu'une bonne conductivité. Finalement, le Nafion n'augmente en rien l'accessibilité des ions de l'électrolyte, puisque ce polymère est un mauvais liant qui diminue la conductivité électronique et bloque les pores de l'oxyde de manganèse et des carbones utilisés.

## Chapitre VI

### 6. Conclusion

Au terme de ce projet de recherche, l'étude visant l'optimisation de la composition des électrodes composites à base d'oxyde de manganèse a permis non seulement d'évaluer les performances électrochimiques, mais également de faire le lien pour la première fois entre celles-ci et la structure poreuse des poudres composites analysées. Les additifs de carbone de noir d'acétylène (AB), de nanotubes (CNT) et de nanofibres (VGCF) de carbone, ainsi que les polymères liants (PTFE, Nafion), ont été alternés dans la composition d'électrodes composites dans le but d'augmenter la conductivité électronique et diminuer la densité de l'électrode. Aussi, l'utilisation d'un polymère liant échangeur d'ions (Nafion) devait vérifier si l'accessibilité des ions vers la matière active interne était favorisée.

Tout d'abord, les courbes thermogravimétriques suggèrent que les carbones étudiés ne possèdent que des fonctions oxygénées en surface et que les CNT en possèdent davantage en raison de sa grande surface spécifique et des impuretés métalliques. Ensuite, l'étude de la surface spécifique et de la morphologie (distribution de la taille des pores) des composés seuls et des mélanges composites à partir des isothermes d'adsorption gazeux a confirmé la diminution de la surface spécifique après mélange et le blocage des pores par l'ajout des polymères liant. L'oxyde de manganèse possède une surface spécifique élevée et une structure majoritairement composée de petits mésopores. Ce composé est également la principale contribution à la surface spécifique des mélanges pour la structure étudiée. Les surfaces spécifiques des carbones confirment les valeurs attendues soumises par les fabricants. Leur structure est peu poreuse et les carbones AB et VGCF possèdent une distribution de la taille des pores plutôt hétérogène, alors que celle des CNT est

plus homogène. Les analyses effectuées sur les mélanges composites révèlent que, par rapport aux valeurs attendues, les surfaces spécifiques des mélanges composites sont toutes inférieures et que le Nafion diminue davantage la surface spécifique en bloquant les pores de différentes tailles. Il a été observé que la combinaison du  $\text{MnO}_2$  et des CNT voit sa surface spécifique moins affectée que pour les autres carbones par l'ajout de ce polymère, et offrent un mélange avec une distribution de la taille des pores plus homogène.

Les performances électrochimiques ont été évaluées à partir de la voltampérométrie cyclique qui a permis de confirmer un bon caractère capacitif pour toutes les électrodes étudiées à faible vitesse de balayage. Les échantillons avec CNT semblent plus sensibles au changement de ratio des composants au sein du film composite. La variation de la vitesse de balayage a prouvé que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de celle-ci pour toutes les électrodes. Une diminution plus importante a été observée pour les mélanges avec Nafion, lié au blocage des pores observé dans l'étude des isothermes d'adsorption. Une bonne capacité spécifique est cependant maintenue pour les échantillons avec CNT et Nafion :PTFE en raison d'une distribution plus homogène de la taille des pores du mélanges. Les mélanges à base de VGCF semblent les moins performants en terme de capacité spécifique et ceci serait due à la faible surface spécifique observée. Par contre, ils offrent une meilleure stabilité aux changements de cinétique électrochimique lié à la structure particulière des nanofibres de carbone.

Finalement, tel que décrit dans la littérature, il a été confirmé expérimentalement que le processus d'accumulation de charge se produit essentiellement en surface des films composites. Cependant, l'augmentation de la masse active entraîne une meilleure conductivité électronique favorisée par un meilleur contact des matériaux au sein du film, ce qui favorise le maintien de la

capacité spécifique pour les électrodes avec PTFE malgré le faible taux de manganèse impliqués dans la réaction redox. Aussi, les nanotubes de carbone offrent les meilleures performances en raison d'une distribution poreuse variée et homogène, ainsi qu'une bonne conductivité. Le tableau 6.1 reprend les valeurs fournies précédemment et situe la présente étude selon la capacité spécifique obtenue en fonction de la masse maximale atteinte.

**Tableau 6.1** : Capacités spécifiques obtenues pour diverses études selon la masse de  $\text{MnO}_2$  utilisée

	Masse $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Capacité spécifique ( $\text{F}/\text{g}^{-1}$ )	Références
Films minces	0,001	678	[23]
	0,018	330	[24]
	0,116	150	
	0,045	353	[25]
	0,13 - 015	285	[26]
	0,18	243	[27]
	0,22	230	[28]
	0,20 – 0,25	220	[29]
	0,47	260	[30]
	4,70	50	
Composites	0,4	381	[31]
	0,6	153	
	0,64	281	[32]
	40	120	[33]
	45	165	Présente étude



Au terme de l'étude électrochimique, il a été démontré que certains mélanges, particulièrement celui avec CNT jumelé au PTFE selon le ratio étudié, offrent des valeurs de surface spécifique élevées ( $\sim 165$  F/g) qui sont conservées avec une augmentation de la masse de  $\text{MnO}_2$  allant jusqu'à  $45 \text{ mg/cm}^2$ . Le CNT et le AB sont cependant concurrents en terme de capacité spécifique au sein des mélanges. Ceci indique que le noir d'acétylène (AB) offre une conductivité électronique comparable aux CNT, mais que la distribution de la taille des pores des CNT permet une meilleure stabilité de la capacité spécifique en fonction de l'augmentation de la masse. De plus, le Nafion ne semble pas favoriser l'accessibilité des ions de l'électrolyte. En plus d'être un mauvais liant du point de vue mécanique, ce polymère diminue la conductivité électronique et bloque les pores de l'oxyde de manganèse et des carbones utilisés.

Afin de poursuivre l'optimisation de ce type d'électrode, un traitement chimique des nanotubes de carbone permettant d'ouvrir les tubes bloqués et d'éliminer des impuretés métalliques. Ceci serait possiblement favorable pour les performances électrochimiques dans la suite du présent projet. Également, l'étude d'autres structures de  $\text{MnO}_2$  permettrait de vérifier à la fois leur performance électrochimique et la contribution de la surface spécifique et des pores de différentes tailles. L'avenue de la dispersion chimique d'oxyde sur les nanotubes de carbone pourrait également permettre une augmentation de la capacité spécifique du mélange jumelé à l'étude des isothermes d'adsorption. Enfin, un mélange entre les CNT et les VGCF pourrait permettre d'allier les performances électrochimiques du premier type de carbone à la stabilité en fonction de la cinétique du second.

En somme, les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'accroître de façon significative la performance et la stabilité des supercondensateurs électrochimiques commerciaux actuels par une capacité spécifique maintenue en

fonction d'une forte augmentation de masse active. Bien que plusieurs voies demandent encore une investigation, ceci faciliterait le développement industriel de nouveaux systèmes plus performants. L'avancement de ce projet a permis d'approfondir de nouvelles avenues de recherche concernant le stockage d'énergie tant d'un point de vue appliqué (systèmes industriels) que fondamental (pseudocapacité, conductivité ionique et électronique, électrochimie du carbone).

## 7. Bibliographie

1. Phadi A.K., Goodenough J.B., *Journal of Electrochemical Society*, **144** (1997) 1188-1194
2. Jiang J., Ouyang C., et al., *Solid State Communications*, **143** (2007) 144-148
3. Beck F., Rüetschi P., *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2467
4. Dondelinger R.M., *Biomedical Instrumentation and Technology*, **38** (2004) 100-110
5. Larminie J., Dicks A., *Fuel Cells Systems Explained*, Wiley, New York, 2003
6. Vincent C.A., *Modern batteries an introduction to electrochemical power sources*, London E. Arnold, 1984
7. Grumberg P., Fontez M., *Science & Vie*, 2009, 44-61
8. Toupin M., Brousse T., Bélanger D., *Chemical Materials*, **16** (2004) 3184-3190
9. Rael S., Davat B., Belhachemi F., Supercondensateur à couche double électrique : principes de fonctionnement et comportement électrique, *Energie portable : autonomie et intégration dans l'environnement humain*, 21-22 mars 2002, Journées électrochimiques du club EEA
10. Miller J.R., Burke A.F., *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, 53-57
11. Lassègues J.-C., *Techniques de l'ingénieur*, D3 334, 1-25
12. Winter M., Brodd R.J., *Chemical Review*, **104** (2004) 4245-4269
13. Conway B.E., Birss V., Wojtowicz J., *Journal of Power Sources*, **66** (1997) 1-14
14. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang., *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (2009) 4889-4899
15. Obreja V.V.N., *Physica E*, **40** (2008) 2596-2605
16. Simon P., Burke A., *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, 38-43
17. Peng C, Zhang S., Jewell D., Chen G.Z., *Progress in Natural Science*, **18** (2008) 777-788
18. Liu X., Pickup P.G., *Journal of Power Sources*, **176** (2008) 410-416
19. Zheng J.P., Cygan P.J., Jow T.R., *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995) 2699
20. Tackeray M., *Prog. Solid State Chem.*, **25** (1997) 1
21. Goodenough J.B., Lee H.Y., *Journal of Solid State Chemistry*, **144** (1999) 220-223
22. Bélanger D., Brousse T., Long J.W., *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, 49-52
23. Pang S.C., Anderson M.A. Chapman T.W., *Journal of Electrochemical Society*, **147** (2000) 444
24. Nam K.W., Kim K.B., *Journal of Electrochemical Society*, **153** (2006) A81.
25. Wei J., Nagarajan N., Zhitomirsky I., *Journal of Mater. Process. Technol.*, **186** (2007) 356.
26. Hu C.C., Tsou T.W., *Electrochemical Communications* **4** (2002) 105.
27. Wu M.S., Chiang P.C.J., *Electrochem. Solid-State Letters*, **7** (2004) A123.
28. Hu C.C., Wang C.C., *Journal of Electrochemical Society*, **150** (2003) A1079.
29. Hu C.C., Tsou T.W., *Journal of Power Sources*, **115** (2003) 179.
30. Broughton J.N., Brett M.J., *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 4814

31. Rios E.C., Rosario A.V., Mello R.M.Q., Micaroni L., *Journal of Power Sources*, **163** (2007) 1137
32. Sivakkumar S.R. et al., *Electrochemical Acta*, **52** (2007) 7377-7385
33. Brousse T., Taberna P.-L., Crosnier O., Dugas R., Guillemet P., Scudeller Y., Zhou Y., Favier F., Bélanger D., Simon P., *Journal of Power Sources*, **173** (2007) 633-641
34. Toupin M., Bélanger D., *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 3946-3952
35. Qu D., *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 1675-1684
36. Rapupathy P., Vasani H.N., Munichandraiah N., *Journal of Electrochemical Society*, **155** (2008) A34
37. Athouël L., Moser F., Dugas R., Crosnier O., Bélanger D., Brousse T., *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 7270-7277
38. Marchefaux E., Brousse T., Bélanger D., Guyomard D., *Journal of Power Sources*, **165** (2007) 651-655
39. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athouël L., Crosnier O., Bélanger D., *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) 12, A2171-A2180
40. Zhou Y.K., Toupin M., Bélanger D., Brousse T., Favier F., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62** (2006) 1351-1354
41. Ghobdane O., Pascal J.-L., Favier F., *Applied Materials & Interfaces ACS*, **1** (2009) 5, 1130-1139
42. Prasad K.R., Miura N., *Electrochemistry Communications*, **6** (2004) 1004-1008
43. Simon P., Burke A., *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, 28-43
44. Ko J.M., Kim K.M., *Materials Chemistry and Physics*, **114** (2009) 837-841
45. Yoon S., Lee C., Oh S.M., Park Y.K., Choi W.C., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355** (2009) 252-256
46. Raymundo-Pinero E., Khomenko V., Frackowiak E., Béguin F., *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) 1, A229-A235
47. Jiang R., Huang., Tang Y., Liu J., Xue L., Zhuang J., Yu A., *Electrochimica Acta.*, **54** (2009) 7173-7179
48. Shiraishi S., Kibe M., Yokoyama T., Kurihara H., Patel N., Oya A., Kaburagi Y., Hishiyama Y., *Applied Physics A*, **82** (2006) 585-591
49. Bordjiba T., Bélanger D., *Journal of the Electrochemical Society*, **156** (2009) 5, A378-A384
50. Nam K.W., Lee C.W., Yang X.Q., Cho B.W., Yoon W.S., Kim K.B., *Journal of Power Sources*, **188** (2009) 323-331
51. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P., *Composites Science and Technology*, **67** (2007) 1709-1718
52. Al-Saleh M.H., Sundararaj U., *Carbon*, **47** (2009) 2-22
53. Lestriez B., Desaeve S., Danet J., Moreau P., Plée D., Guyomard D., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12** (2009) 4, A76-A80
54. Yoon S.H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I., *Carbon*, **42** (2004) 1723-1729
55. Lee B.J., Sivakkumar S.R., Ko J.M., Kim J.H., Jo S.M., Kim D.Y., *Journal of Power Sources*, **168** (2007) 546-552
56. Lui X, Pickup P.G., *Journal of Power Sources*, **176** (2008) 410-416
57. Rouquerol F., Luciani L., et al., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*. (P 1 050):1-24

58. International Union of Pure and Applied Chemistry, <http://www.iupac.org>, Consulté le 13-11-09
59. Kiselev A.V., *Journal of Colloid Interface Sci.*, **28** (1968) 430
60. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure Applied Chemistry*, **57** (1985) 603
61. de Boer J.H., *The Structure and Properties of Porous Materials*, London 1958
62. Fletcher A., *Isotherms and Adsorption Theory*,  
<http://www.staff.ncl.ac.uk/a.j.fletcher/isotherms.htm>, Consulté le 20-09-09
63. Atkins P., *Physical chemistry*, New York 1994
64. Ravikovitch P. I., Neimark A.V., *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 6817
65. Bard A.J. Faulkner R. *Electrochemical methods : Fundamentals and Applications*, 2ème ed. New York, 2001
66. Submanian V., Zhu H., Wei B., *Electrochemistry Communications*, **8** (2006) 827-832
67. Taberna P.-L., Simon P., Fauvarque J.F., *Journal of electrochemical Society*, **150** (2003) A292
68. Kangasniemi K.H., Condit D.A., Jarvi T.D., *Journal of the electrochemical society*, **151**, 4 (2004) E125-E132
69. Meyyappan M., *Carbon nanotubes : science and applications*, CRC Press, 2005
70. Yuan C., Gao B., Su L. et Zhang X., *Journal of colloid and interface science*, **322** (2008) 545-550
71. Rather S., Zacharia R., Naik M., Hwang S.W., Kim A.R., Nahm K.S., *International journal of hydrogen energy*, **33** (2008) 6710-6718
72. Bougrine N., Dupont-Pavlovsky J., Ghanbaja D., Billaud D., Béguin F., *Surface Science*, **506** (2002) 137-144
73. Chin S.F., Pang S.C., Anderson M.A., *Journal of electrochemical society* **149** (2002)
74. Conway B.E., *Electrochemical supercapacitors, Scientific fundamentals and technological applications*, New York, 1999
75. Uhlig H.H., *Corrosion and corrosion control*, Wiley, New York, 1971
76. H.K. Song, Jung Y.H., Lee K.H., Dao L.H., *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 3513-3519